

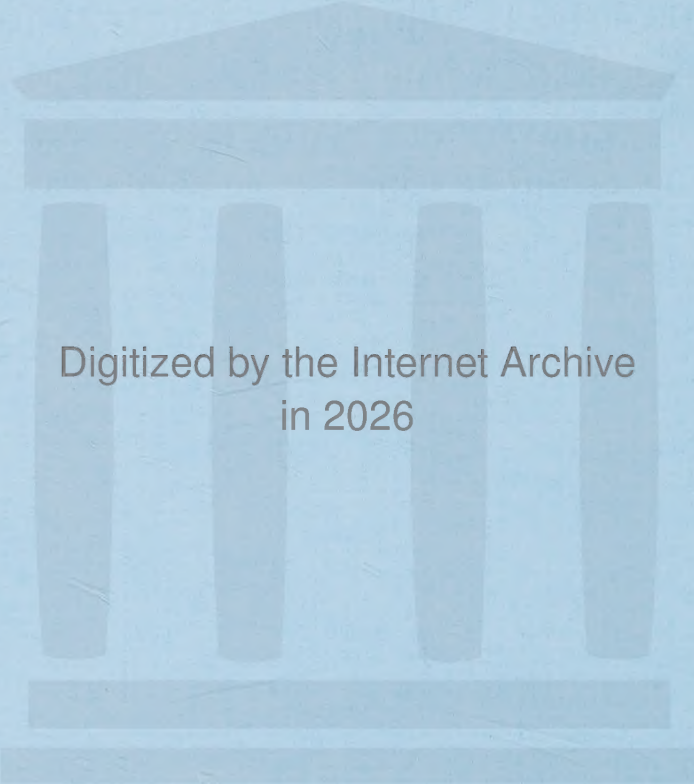
**THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE UNTER-
SUCHUNGEN ZUR DYNAMIK HETEROGEN
KATALYTISCHER FESTBETTREAKTOREN
DARGESTELLT AM BEISPIEL DER CO-KONVERTIERUNG**

von

Emmanuel Fiolitakis

Erlangen 1976

1976 # 357



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546220_0047

**THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE UNTER -
SUCHUNGEN ZUR DYNAMIK HETEROGEN
KATALYTISCHER FESTBETTREAKTOREN
DARGESTELLT AM BEISPIEL DER CO-KONVERTIERUNG**

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
D o k t o r - I n g e n i e u r

vorgelegt
von
Emmanuel Fiolitakis

Erlangen 1976



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 29.1.1976

Tag der Promotion: 3.5.1976

Dekan: Prof.Dr.H.J.Schneider

Berichterstatter: Prof.Dr.H.Hofmann

Prof.Dr.H.Schlitt

Zum Gedächtnis an meine Mutter

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 , Einleitung

1.1 Übersicht über bisherigen Arbeiten	1
1.2 Aufgabenstellung	3

TEIL A , THEORIE

<u>Kapitel 2</u> , Aufstellung des geeigneten Reaktormodells für die theoretische Studie	5
2.1 Allgemeines eindimensionales heterogenes Modell mit Filmdiffusion und axialer Dispersion	5
2.2 Das heterogene System von hyperbolischen Dgln. 1.Ordnung	9
2.3 Das heterogene Reaktormodell kombiniert mit einer pseudohomogenen Reaktion	12
2.4 Das linearisierte pseudohomogene Reaktions- modell	13

<u>Kapitel 3</u> , Frequenzgangstudien für das pseudohomogene linearisierte Reaktionssystem	16
3.1 Die Laplace-Transformation des ursprünglichen Systems von Dgln.	16
3.2 Die Lösung für den Sonderfall flacher Profilen ...	17
3.21 Die Lösung bei rationalen Eigenwerten	19
3.22 Der eingeschwungene Zustand bei der Anwen- dung von Sprung-Signalen	21
3.221 Der Gleichgewichtszustand	22
3.222 Zusammenhang zwischen stationären und Gleichgewichtszustand	22
3.223 Die Bedeutung von aperiodischen Signa- len bei der Bestimmung von kinetischen Parametern	23
3.3 Der eingeschwungene Zustand bei der Anwendung von Sinus-Signalen	24
3.31 Die Übertragungs-Matrix im Falle flacher Profilen	25

3.311 Der spezielle Fall rationaler Eigenwerte	25
3.312 Die asymptotische Lösung bei $\omega \rightarrow 0$ bzw. $\omega \rightarrow \infty$	28
3.313 Die Existenz eines reellen Eigenwertes bei einer charakteristischen Frequenz ω_0 . Charakteristisches Verhalten des Reaktionssystems Gas/Katalysator um ω_0	30
3.314 Ein Anwendungs-Beispiel für den Fall der CO-Konvertierung am Tieftemperatur- kontakt G-66B von Girdler	33
3.315 Das Auftreten des oszillatorischen Verhaltens der Übertragungs-Matrix ent- lang der ω - oder x -Koordinate	39
3.32 Die Übertragungs-Matrix im Falle allgenei- ner Profilen	41
3.321 Die Übertragungs-Matrix für den Fall der CO-Konvertierung am Tieftemperatur- kontakt G-66B von Girdler	

<u>Kapitel 4</u> , Über die Integration des pseudohomogenen Rea- ktionsmodells im Zeitbereich	63
4.1 Die Charakteristiken α und β	63
4.2 Die Darstellung des Problems im Charakteristiken- Koordinatensystem (α, β) . Transformation der ur- sprünglichen Anfangswert- und Randwert-Aufgabe in einer hyperbolischen Dgl. mit Randbedingungen	66
4.3 Der Green'sche Satz und seine Anwendung bei der Riemann'schen Integration der hyperbolischen Dgl. Die Integration der gestellten Randwert-Aufgabe mit Hilfe des Riemann'schen Integrationsverfahrens	71
4.4 Erweiterung für den allgemeinen Fall nicht line- arer Reaktionsgeschwindigkeit	86
4.5 Einige zusätzliche Aussagen über die Sprung-Signa- le entlang der Charakteristiken-Linien α_0 und β_0 für den Fall von flachen Profilen	91

<u>Kapitel 5</u> , Zusammenfassung der theoretischen Untersuchungen und Folgerung für die Experimentiertechnik	95
<u>Kapitel 6</u> , Erweiterung der bisherigen theoretischen Abhandlung auf ein heterogenes Reaktionssystem	104
6.1 Das Übergangsverhalten eines Sorptions-Teilschritts ohne Reaktion	105
6.2 Das Übergangsverhalten eines Sorptions-Teilschritts kombiniert mit einer Oberflächen-Reaktion	111
6.3 Das Übergangsverhalten für den Fall eines Reaktionssystems bestehend aus zwei Sorptions- und einem Oberflächen-Reaktions-Schritt	118
6.4 Die Modellgleichungen für den Fall eines extrem schnellen Sorption bzw. eines extrem schnellen Reaktions-Teilschrittes. Entstehung von Schock-Wellen	121
6.41 Reine Sorption	121
6.42 Sorption kombiniert mit Reaktion	128
6.421 Sorption und Reaktion verlaufen nacheinander	129
6.422 Sorption und Reaktion verlaufen parallel	131
6.423 Gleichgewichts-Sorption kombiniert mit langsamer Sorption	133
TEIL B , EXPERIMENTELLER TEIL	135
<u>Kapitel 7</u> , Die Versuchsanlage	136
7.1 Der Dosier-Teil	136
7.2 Der Signal-Generator	138
7.3 Der Reaktor	139
7.4 Der analytische Teil	139
<u>Kapitel 8</u> , Das Reaktionssystem	145
8.1 Der Katalysator	145
8.2 Das Reaktionsmodell	146
<u>Kapitel 9</u> , Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus	148
9.1 Untersuchung der reinen Sorptionsteilschritte ...	148
9.11 Sorption von CO	148

9.12	Sorption von H_2	149
9.13	Sorption von CO_2	150
9.14	Sorption von H_2O	154
9.2	Untersuchung der Sorption kombiniert mit Reaktion	156
9.21	Sprungsignale von CO bei konstantem H_2O - Anteil	156
9.22	Sprungsignale von H_2O bei konstanten CO - Anteil	159
9.3	Aufstellung des wahrscheinlichsten Reaktions- mechanismus	162
9.4	Auswertung der Meßergebnisse und Aussage über den Reaktionsmechanismus	163
<u>Zusammenfassung</u>		170
<u>ANHANG</u>		172
Literaturverzeichnis		229
Symbolverzeichnis		233

Kapitel 1 , Einleitung

1.1 Übersicht über bisherigen Arbeiten

Das dynamische Verhalten eines Festbettreaktors ist von großer Bedeutung bei Problemen der Automatisierung und der Stabilität einer chemischen Anlage . Auch der erfolgreiche Einsatz einer Prozess-Regelung hängt wesentlich von der richtigen Modellierung der betrachteten Regelstrecke ab .

Besonders bei heterogenen Prozessen , z.B. einer heterogen-katalytischen Reaktion in einem Festbettreaktor , sind die Schwierigkeiten beim Studium der Dynamik viel größer als bei Prozessen , die in einem Rührkessel ablaufen . Dafür gibt es zwei Ursachen: Erstens handelt es sich bei Prozessen in einem Rührkessel oft um homogene und relativ einfache Reaktionen , und zweitens ist ein Festbettreaktor ein System mit verteilten Parametern , während ein Rührkessel ein System mit konzentrierten Parametern darstellt . So liefert selbst das komplizierteste Modell eines Rührkesselreaktors nur ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen , während schon das einfachste Modell eines Festbettreaktors zu einem System von partiellen Differentialgleichungen führt . Und es ist bekannt , daß das Handhaben von partiellen Dgl'n. ein tieferes mathematisches Wissen erfordert , als dies bei den gewöhnlichen Dgl'n. nötig ist . Hinzu kommt , daß wegen der Heterogenität der ablaufenden Prozesse das Modell noch zusätzlich kompliziert wird . Diese beiden Ursachen und der damit verbundene höhere mathematische Aufwand ist der Grund dafür , daß das dynamische Verhalten des Festbettreaktors nur wenig bekannt ist , obwohl die Dynamik eines Rührkesselreaktors weitgehend geklärt ist .

Aber auch aus einem anderen Grund hat das Studium der Dynamik von heterogenen katalytischen Prozessen an Bedeutung gewonnen . Bekanntlich sind die katalytischen Reaktionen i.A. komplexe Reaktionen . Während es nun in der Regel schwierig ist aufgrund stationärer Experimente für eine solche Reaktion eine Unterscheidung zwischen rivalisierenden Modellen zu treffen , verfügt man bei instationären Messungen mit der Zeitkoordinate über einen zusätzlichen Freiheitsgrad , womit man eine tiefere Einsicht in die einzelnen Schritte eines komplexen Reaktionsmechanismus gewinnen kann .

So hat z.B. Hulburt [6] die Bedeutung der Relaxationszeiten der einzelnen Reaktionsschritte hervorgehoben und ein Beispiel einer

heterogen-katalytischen Reaktion in einem Rührkesselreaktor behandelt , wobei die Möglichkeit der Anwendung dieser Methode bei Systemen mit verteilten Parametern nur angedeutet wird . Eine ähnliche Richtung verfolgt auch die Arbeit von Arbesman und Kim [7] .

Stenger und Brainard [8] haben die Teilschritte einer komplexen Reaktion , nämlich der Oxidation von Kohlenstoff mit Sauerstoff , analysiert und anhand von Simulationsergebnissen gezeigt , wie man mit Hilfe der Impulstechnik eine Unterscheidung zwischen rivalisierenden Reaktionsmechanismen machen kann .

Sinai und Foss [9] und Crider und Foss [24] haben die Übertragungsfunktionen eines Festbettreaktors für ein Propfenströmungsmodell mit einem linearisierten Reaktionsterm studiert . Die letzteren Autoren haben sogar eine analytische Lösung für das dynamische Verhalten eines solchen Systems ermittelt , nur ist diese Lösung recht unübersichtlich . Chen und Friedly [12] behandeln das selbe Thema und erhalten eine Approximation der Übertragungsfunktion, wobei sie zeigen , daß die zwei Charakteristiken des ursprünglichen hyperbolischen Systems von Dgln. von besonderen Bedeutung sind . Sinai und Foss zeigen in der zitierten Arbeit am Beispiel einer homogenen Reaktion ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) , die in einem inerten Festbett abläuft , wie gut die linearisierten Modelle mit den experimentellen Daten übereinstimmen . Aber in keiner dieser Arbeiten wird die Frage der Bestimmung kinetischer Parametern aus dem Übergangs- oder Einschwing-Verhalten des Systems angeschnitten .

Von den wenigen existierenden Arbeiten auf dem Gebiet der Bestimmung kinetischer Parameter aus dynamischen Untersuchungen seien hier die Arbeiten von Kobayashi u. Kobayashi [10 , 11 , 35 , 36] erwähnt . Diese Autoren gewinnen aus dem Übergangsverhalten der Gas- bzw. der Fest-Phase eines Festbettreaktors zahlreiche Informationen über den Mechanismus der betrachteten Reaktionen. Sie haben unter anderen den Mechanismus der CO-Oxidation an mehreren Katalysatoren studiert und dabei sowohl qualitative Aussagen über den Reaktionsablauf gemacht , als auch kinetische Parameter bestimmt . Die Autoren umgehen dabei die Schwierigkeiten der Lösung der partiellen Dgln. , indem sie die örtliche Ableitung durch Differenzen ersetzen und dadurch zu einer gewöhnlicher Dgl. gelangen . Hier müssen auch die Arbeiten von Unni und Mitarbeiter [19] über die Anwendung einer langsamen periodischen Variation

(Periode = 2 Stunden) der Eingangskonzentration bei der SO_2 -Oxidation an V_2O_5 -Katalysatoren erwähnt werden, ebenso wie die Arbeiten von Hwang und Mitarbeiter [20] über das Übergangsverhalten der Festphase eines heterogen-katalytischen Systems bei Variationen der Eingangskonzentration der Gasphase (Übergangsverhalten der spezifischen Leitfähigkeit und der thermoelektrischen Kraft eines Katalysators während der Reaktion).

Eine Sonderstellung nehmen schließlich die Arbeiten von Kabel und Mitarbeiter [21, 22] über das Übergangsverhalten eines Festbettreaktors bei der katalytischen Dehydrierung von Äthanol zu Äther ein. Neben qualitativen Aussagen über die untersuchte Reaktion erkennen sie die zentrale Stellung der Charakteristiken bei der hyperbolischen Dgl. und berechnen das theoretische Übergangsverhalten des Reaktors nach dem Charakteristiken-Verfahren von Acrivos [23]. Die Bedeutung der Charakteristiken für die Studie eines Festbettreaktors leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß sie die natürlichen Koordinaten des Systems sind. Die hyperbolischen Dgl. werden entlang der Charakteristiken zu gewöhnlichen Dgl. transformiert.

So treten in der letzten Zeit die Charakteristiken als die System-eigene Koordinate zur Beschreibung der Dynamik von Festbettreaktoren immer stärker in den Vordergrund. Die Bedeutung der Charakteristiken war zwar schon früher von De Vault [13] in seiner Theorie der Chromatographie unterstrichen worden. Aber erst neuerdings haben Amundson und Mitarbeiter [14, 15, 16, 17, 18] in mehreren Arbeiten über die Theorie der Mehrkomponenten-Adsorption und der wandernden Reaktionszonen die Charakteristiken und die hodographe Transformation nach Courant-Friedrichs [2] eingeführt. Die erwähnten Arbeiten sind ein brillantes Beispiel dafür, zu welchen eleganten theoretischen Ergebnissen die Behandlung von Problemen zur Dynamik von Systemen mit verteilten Parametern mit Hilfe der Charakteristiken führt.

1.2 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zur Dynamik von Festbettreaktoren. Als Schwerpunkt ist dabei die Klärung des Reaktionsmechanismus und die Bestimmung von reaktionskinetischen Parametern aus dynamischen Experimenten gewählt worden.

Die Arbeit besteht aus zwei Teilen , einen theoretischen und einen experimentellen Teil .

Im ersten Teil werden theoretische Überlegungen angestellt , wie man am besten aus dem dynamischen Verhalten eines Festbettreaktors die Reaktionskinetik klären kann .Darunter versteht man die Klärung des Mechanismus einer heterogen-katalytischen Oberflächenreaktion und die Bestimmung der Reaktionskinetischen Parametern . Hier muß gesagt werden , daß aus der Sicht des Chemie-Ingenieurs oft ein relativ einfaches Modell genügt , um ein Reaktionssystem zu beschreiben , selbst dann wenn dieses Modell nicht das „wahre Modell“ aus der Sicht des Physikochemikers ist . Im Zuge der theoretischen Untersuchung wird versucht ein etwaiges charakteristisches Verhalten des Systems oder charakteristische Betriebspunkte oder Betriebslinien zu finden, mit denen man den komplexen Reaktionsablauf aufklären kann, um die einzelnen Reaktionsschritte separat zu studieren.

Damit der mathematische Aufwand nicht ins Unermessliche ansteigt, wird ein einfaches Reaktormodell , nämlich ein adiabatischer Propfenströmungs-Festbettreaktor ohne axiale und radiale Dispersion und ohne Einfluß der Transportwiderstände (Film- und Poren-Diffusion), betrachtet . Dieses einfache Reaktormodell wird zunächst mit einer pseudohomogenen Reaktion kombiniert , womit die mathematische Behandlung einfacher ist . Später wird das Reaktionsmodell auf eine heterogen-katalytische Oberflächenreaktion ausgeweitet werden .

Im zweiten Teil werden die aus der Theorie gewonnene Erkenntnisse am Beispiel der CO-Konvertierung über den Tieftemperaturkontakt G-66B von Girdler [34] in einem fast adiabatischen Reaktor praktiziert .

TEIL A THEORIE

 Kapitel 2

Aufstellung des geeigneten Reaktormodells für die theoretische Studie

Bereits in der Einleitung wurde erwähnt , daß es beim heutigen Stand des Wissens über die Dynamik von Festbettreaktoren unerläßlich ist , mit einfachen Reaktormodellen zu arbeiten . Bei der Aufstellung des geeigneten Reaktormodells benutzen wir als Ausgangspunkt einen adiabatischen heterogenen eindimensionalen Propfenströmungs-Festbettreaktor , bei dem zusätzlich die Filmdiffusion und die axiale Dispersion berücksichtigt worden sind. Dieses Modell wird im Abschnitt 2.1 beschrieben . Im weiteren Verlauf wird dann im Abschn. 2.2 durch Vernachlässigung der Filmdiffusion und der axialen Dispersion ein heterogenes System von hyperbolischen Dgl'n. 1.Ordnung abgeleitet . Im nächsten Abschn. 2.3 wird noch eine Vereinfachung eingeführt , indem man anstelle der heterogenen eine pseudohomogene Reaktion betrachtet . Dadurch erhält man als Modellgleichungen ein System von zwei quasilinearen hyperbolischen Dgl'n. 1.Ordnung . Schließlich im Abschn. 2.4 wird für die Abweichung vom stationären Zustand eine Linearisierung des Reaktionsterms durchgeführt , womit die Modellgleichungen weiter vereinfacht werden .

2.1 Allgemeines eindimensionales heterogenes Modell mit Filmdiffusion und axialer Dispersion

Wir betrachten einen Festbettreaktor der Gesamtlänge Z , mit konstanten Querschnitt und konstanter Porosität ϵ , in dem eine heterogen-katalytische Reaktion abläuft . Wir beschränken uns dabei auf eindimensionale Modelle mit axialer Dispersion und berücksichtigen außerdem den Stoff- und Wärme-Transportwiderstand zwischen Festphase und Gasphase . Wir nehmen also an , daß keine radialen Profile der Temperatur und der Konzentration existieren . Diese Annahme trifft in der Praxis häufig zu (z.B. bei dünnen Reaktoren) . Außerdem treffen wir folgende Vereinbarungen:

- (a) Das Reaktionsgemisch strömt durch die Schüttung mit konstanter Geschwindigkeit u .
- (b) Die fluide Phase verhält sich praktisch als nicht kompressibles Medium . Die Impuls-Bilanz entfällt somit .
- (c) Die Stoff- und Wärme-Austauschparameter bleiben längs des Reaktors konstant .
- (d) Die spezifischen Wärmekapazitäten der fluiden Phase und der Festphase bleiben ebenso konstant längs des Reaktors .
- (e) Die Koeffizienten für die axiale Stoff- und Wärme-Dispersion bleiben konstant längs des Reaktors .
- (f) Die Katalysator-Partikel besitzen eine interne Porosität , welche über die Schüttung statistisch mit dem Mittelwert ϵ_p (inneres Hohlraum-Volumen/gesamtes Volumen des Katalysator-Partikels) , verteilt ist . Die internen Hohlräume eines Katalysator-Partikels sind die Katalysatorporen .
- (g) In der Gasphase findet keine Reaktion statt .
- (h) Von der Gasphase-Region R_0 (Siehe Abb.2.1-1) wird zunächst Material durch die Grenzfläche S an das Innere der Hohlräume

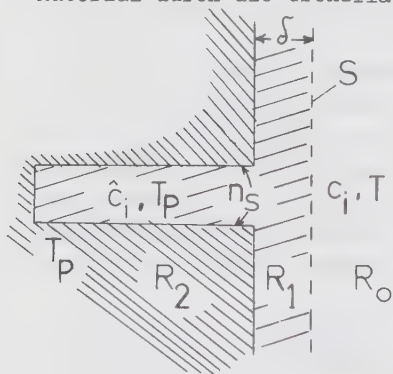


Abb.2.1-1 . Schematische Darstellung des heterogenen Systems Fluid/Feststoff .

- und an die Zone zwischen Grenzfläche S und Partikel-Oberfläche , d.h. in die Region R_1 , transportiert .
- (i) An der Partikeloberfläche findet die Bildung von Oberflächen-Komplexen zwischen den Reaktanten in der fluiden Phase und den aktiven Zentren der Oberfläche statt (Adsorption , Desorption , Oberflächenreaktion) .
- (j) In den Regionen R_1 und R_2 (Partikel-Masse) herrscht die selbe Temperatur T_p (d.h. der Wärmeübergang Partikel-region R_1 erfolgt extrem schnell) .

(k) Die betrachtete heterogen-katalytische Reaktion besteht aus M Teilschritten, welche Sorptionsschritte oder Oberflächenreaktionen sein können. In der Reaktion nehmen insgesamt N Gaskomponenten teil und es existieren insgesamt K aktive Zentren und Oberflächenkomplexe.

Wir bezeichnen nun mit:

- c_i die Konzentration des Reaktanden i in der Region R_0 , d.h. in der strömenden Gasphase, $i=1, \dots, N$.
- $\hat{c}_i$ die Konzentration des Reaktanden i in der Region R_1 , d.h. in der ruhenden Gasphase zwischen Grenzfläche S und Partikeloberfläche, $i=1, \dots, N$.
- n_s die Konzentration des Reaktionsteilnehmers s in der Festphase, d.h. auf der Partikeloberfläche; s ist demnach ein aktives Zentrum oder ein Oberflächenkomplex, $s=1, \dots, K$.
- r_j die Reaktionsgeschwindigkeit des Teilschritts j , $j=1, \dots, M$.

Wir fassen dann die c_i und $\hat{c}_i$ in den N -dimensionalen Vektoren $\underline{c}$ und $\underline{\hat{c}}$, die n_s im K -dimensionalen Vektor $\underline{n}$ und die r_j im M -dimensionalen Vektor $\underline{r}$ zusammen. Wir führen außerdem die zwei Stöchiometrie-Matrizen $\underline{S}_1$ und $\underline{S}_2$ folgendermaßen ein: Sie sind $N \times M$ und $K \times M$ Matrizen und deren j -te Spalte entspricht dem j -ten Teilschritt. Die Matrizen $\underline{S}_1$ und $\underline{S}_2$ enthalten als Elemente die stöchiometrischen Koeffizienten im gesamten Reaktionsschema der Gasphase- bzw. der Festphase-Komponenten.

Es seien außerdem:

- $(-\Delta H_j)$ die Wärmetönung des j -ten Teilschrittes.
- k der Stoffaustauschkoeffizient für den Stofftransport zwischen den Regionen R_0 und R_1 , in $(\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1})$
- h der Wärmeaustauschkoeffizient für den Wärmetransport zwischen den Regionen R_0 und R_1 , in $(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$.
- S_v die spezifische Oberfläche des Katalysators in Fläche/Bettvolumen ausgedrückt und bezogen auf die Grenzfläche S , d.h. gemessen nach einem Durchströmungs-Prinzip, aber nicht aus Adsorptions-Messungen, in (cm^{-1}) .

D_a, E_a	die Koeffizienten für die axiale Stoff- bzw. Wärme-Dispersion .
ρ_f, c_f	die Dichte und spezifische Wärme der fluiden Phase, in (gr.cm^{-3}) bzw. $(\text{cal.gr}^{-1}.\text{grd}^{-1})$.
ρ_s, c_s	die Dichte und spezifische Wärme der festen Phase, in (gr.cm^{-3}) bzw. $(\text{cal.gr}^{-1}.\text{grd}^{-1})$.
δ	die Dicke der Grenzschicht .
ε'	der Volumenanteil der Region R_0 .
$\hat{\varepsilon}$	" " " " R_1 .

Falls die Grenzschicht-Dicke δ , z.B. durch Erhöhung der Durchströmungsgeschwindigkeit u , sehr klein wird, dann besteht die Region R_1 nur aus den Katalysatorporen. In diesem Fall ist ε' praktisch gleich der Porosität ε der Schüttung. Es ergibt sich also :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Falls} \quad \delta = 0 \\ \text{dann} \quad \varepsilon' = \varepsilon \\ \quad \quad \hat{\varepsilon} = \varepsilon_p(1 - \varepsilon) \end{array} \right\} \quad (2.1-1)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_j ist in $(\text{mol/Zeit/Katalysatorvolumen})$ ausgedrückt.

Wir bilden nun die Material- und Energie-Bilanzen in den drei Regionen R_0, R_1, R_2 (vgl.dazu die Arbeiten von Amundson und Mitarbeiter [14,15,18]) :

Region R_0 :

Materialbilanz

$$\varepsilon' \frac{\partial \underline{c}}{\partial t} = \varepsilon' D_a \frac{\partial^2 \underline{c}}{\partial z^2} - \varepsilon' u \cdot \frac{\partial \underline{c}}{\partial z} - k \cdot S_v (\underline{c} - \hat{\underline{c}}) \quad (2.1-2)$$

Energiebilanz

$$\varepsilon' \rho_f c_f \frac{\partial T}{\partial t} = \varepsilon' \rho_f c_f (E_a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - u \cdot \frac{\partial T}{\partial z}) - h \cdot S_v (T - T_p) \quad (2.1-3)$$

Regionen R_1 und R_2 :

Materialbilanz

$$\hat{\varepsilon} \cdot \frac{\partial \underline{c}}{\partial t} = k \cdot S_v (\underline{c} - \hat{\underline{c}}) - (1 - \varepsilon) \cdot S_1 \cdot \underline{r} \quad (2.1-4)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = S_2 \cdot r \quad (2.1-5)$$

Energiebilanz

$$(1-\varepsilon_p) \cdot (1-\varepsilon) \rho_s \cdot c_s + \xi_f \rho_f c_f \cdot \frac{\partial T_p}{\partial t} = (1-\varepsilon) \cdot \sum_{j=1}^M (-\Delta H_j) \cdot r_j + h \cdot S_v \cdot (T - T_p) \quad (2.1-6)$$

Hinzu kommen folgende Anfangsbedingungen:

$$\begin{aligned} T(0, z) &= T_s(z) \quad , \quad T_p(0, z) = T_{ps}(z) \\ \underline{c}(0, z) &= \underline{c}_s(z) \quad , \quad \underline{c}_f(0, z) = \underline{c}_{fs}(z) \quad , \quad \underline{n}(0, z) = \underline{n}_s(z) \end{aligned} \quad (2.1-7)$$

und folgende Randbedingungen:

$$\begin{aligned} u \cdot \underline{c}(-0, t) &= u \cdot \underline{c}(+0, t) - D_a \cdot \left. \frac{\partial \underline{c}}{\partial z} \right|_{z=0} \\ u \cdot T(-0, t) &= u \cdot T(+0, t) - E_a \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} \end{aligned} \quad (2.1-8)$$

$$\begin{aligned} \text{bzw.} \quad \left. \frac{\partial \underline{c}}{\partial z} \right|_{z=Z} &= 0 \\ \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=Z} &= 0 \end{aligned} \quad (2.1-9)$$

Die zweite der letzten Randbedingung (2.1-9) wird gerechtfertigt, weil hier ein adiabatischer Reaktor betrachtet wird.

2.2 Das heterogene System von hyperbolischen Dgl'n. 1.Ordnung

Falls man die Durchströmungsgeschwindigkeit u sehr hoch macht, erreicht man zweierlei: erstens wird die Dicke der Grenzschicht δ sehr klein und zweitens haben die axialen Stoff- und Wärme-Dispersion keinen signifikanten Einfluß mehr. Eine Zunahme der Größe u führt zum Ansteigen der Peclet-Zahlen

$$Pe_c = u \cdot Z / D_a \quad , \quad Pe_T = u \cdot Z / E_a \quad .$$

Es ist aber bekannt, daß große Peclet-Zahlen bewirken, daß der Einfluß der Dispersion vernachlässigbar wird. Deshalb kann man in diesem Fall in den Bilanzgleichungen die Dispersionsterme vernachlässigen. Außerdem bewirkt die Tatsache, daß $\delta \rightarrow 0$,

daß praktisch der Transportwiderstand von der Region R_0 zur Partikeloberfläche durch die Grenzschicht Null wird. Damit aber werden die Transportkoeffizienten k und h extrem hoch.

$$\text{Also, falls } \left. \begin{array}{l} \delta \rightarrow 0 \\ \text{dann } k \rightarrow \infty \\ h \rightarrow \infty \end{array} \right\} \quad (2.2-1)$$

und aus diesem Grund verschwindet dann der Konzentrationsgradient zwischen den Regionen R_0 und R_1 , d.h.

$$\text{falls } \left. \begin{array}{l} \delta \rightarrow 0 \\ \text{dann } c_i \rightarrow c_i \\ T \rightarrow T_p \end{array} \right\} \quad (2.2-2)$$

Außerdem gelten noch die bereits bekannten Gleichungen:

$$\text{falls } \left. \begin{array}{l} \delta \rightarrow 0 \\ \text{dann } \epsilon' \rightarrow \epsilon \\ \epsilon \rightarrow \epsilon_p \cdot (1-\epsilon) \end{array} \right\} \quad (2.1-1)$$

Falls man nun die Parameter k und h zwischen den Gl.(2.1-2) und (2.1-4) bzw.(2.1-3) und (2.1-6) eliminiert, die Dispersionskoeffizienten vernachlässigt und außerdem Gl.(2.2-2) berücksichtigt, erhält man folgende Bilanzgleichungen:

Materialbilanz:

$$\left[\epsilon + (1-\epsilon)\epsilon_p \right] \cdot \frac{\partial c}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial c}{\partial z} = -(1-\epsilon) \cdot \underline{S}_1 \cdot \underline{r} \quad (2.2-3)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \underline{S}_2 \cdot \underline{r} \quad (2.1-5)$$

Energiebilanz:

$$\left[\epsilon \cdot \rho_f c_f + (1-\epsilon) \cdot \left[(1-\epsilon_p) \rho_s c_s + \epsilon_p \rho_f c_f \right] \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \epsilon \rho_f c_f u \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = (1-\epsilon) \sum_{j=1}^M (-\Delta H_j) r_j \quad (2.2-4)$$

Hinzu kommen folgende Anfangsbedingungen:

$$\left. \begin{array}{l} T(0, z) = T_s(z) \\ c(0, z) = c_s(z) \quad , \quad n(0, z) = n_s(z) \end{array} \right\} \quad (2.2-5)$$

und folgende Randbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} \underline{c}(t,0) &= \underline{c}_0(t) \\ T(t,0) &= T_0(t) \end{aligned} \right\} \quad (2.2-6)$$

Die Randbedingung (2.1-9) gilt wiederum unverändert, sie ist aber hier ohne Bedeutung, denn die axiale Dispersion wurde vernachlässigt.

Nun führen wir folgende dimensionslose Größen ein:
neue dimensionslose Koordinaten

$$\left. \begin{aligned} x &= z/Z \\ \tau &= u \cdot t/Z \end{aligned} \right\} \quad (2.2-7a)$$

und neue Parameter

$$\left. \begin{aligned} \sigma_c &= \varepsilon_p \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \\ \sigma_T &= \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{(1-\varepsilon_p) \rho_s \cdot c_s + \varepsilon_p \rho_f c_f}{\rho_f c_f} \end{aligned} \right\} \quad (2.2-7b)$$

Außerdem definieren wir folgende neue hydrodynamische Größen:

$$\left. \begin{aligned} \tau_0 &= Z/u, \quad \text{mittlere Verweilzeit} \\ \mu &= \tau_0 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \end{aligned} \right\} \quad (2.2-7c)$$

Damit lassen sich die Modellgleichungen folgendermaßen umformen:

$$(1+\sigma_c) \cdot \frac{\partial \underline{c}}{\partial \tau} + \frac{\partial \underline{c}}{\partial x} = -\mu \cdot \underline{s}_1 \cdot \underline{x} \quad (2.2-8)$$

$$\frac{\partial \underline{n}}{\partial \tau} = \tau_0 \cdot \underline{s}_2 \cdot \underline{x} \quad (2.2-9)$$

$$(1+\sigma_T) \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\mu}{\rho_f c_f} \sum_{j=1}^M (-\Delta H_j) \cdot r_j \quad (2.2-10)$$

Hinzu kommen folgende Anfangsbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} T(0,x) &= T_s(x) \\ \underline{c}(0,x) &= \underline{c}_s(x), \quad \underline{n}(0,x) = \underline{n}_s(x) \end{aligned} \right\} \quad (2.2-11)$$

und folgende Randbedingungen:

$$\begin{aligned} \underline{c}(\tau, 0) &= \underline{c}_0(\tau) \\ T(\tau, 0) &= T_0(\tau) \end{aligned} \quad (2.2-12)$$

Die Anfangsbedingungen Gl.(2.2-11) stellen den stationären Ausgangszustand dar.

Das System der partiellen Dgln. (2.2-8,9,10) stellt ein hyperbolisches System von Dgln. 1.Ordnung dar und beschreibt ein heterogenes Reaktorsystem kombiniert mit einer heterogen-katalytischen Reaktion. Diese Gleichungen werden später oft beim theoretischen Studium der Dynamik eines heterogenen Reaktionssystems benutzt.

2.3 Das heterogene Reaktormodell kombiniert mit einer pseudohomogenen Reaktion

Ein heterogen-katalytisches Reaktionssystem ist i.A. sehr kompliziert, denn es besteht aus mehreren Teilschritten. Damit man einige Informationen über das dynamische Verhalten des Reaktors ohne besonders hohen Aufwand gewinnt, wird zunächst bei der theoretischen Studie eine pseudohomogene Reaktion betrachtet. Man nimmt also hier an, daß die Reaktion auf der Katalysatoroberfläche abläuft, es existieren jedoch keine Oberflächenkomplexe. Damit verschwindet der Vektor $\underline{n}$ und anstelle der M Teilschritten hat man nur eine Reaktion. Man kann außerdem die N Komponenten aus der Gasphase, welche an der Reaktion teilnehmen, durch die Stöchiometrie miteinander verknüpfen und damit genügt es, die Materialbilanz für nur eine Komponente in Form einer partiellen Dgl. aufzustellen. Es seien c die Konzentration der Schlüsselkomponente, r die Reaktionsgeschwindigkeit und $(-\Delta H)$ die Reaktionsenthalpie. Zur besseren Übersicht definieren wir noch die neue Größe:

$$H = (-\Delta H) / \rho_f c_f \quad (2.3-1)$$

Damit lauten die Bilanzgleichungen folgendermaßen:

Materialbilanz

$$(1 + \sigma_c) \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial x} = -\mu \cdot r \quad (2.3-2)$$

Energiebilanz

$$(1 + \sigma_T) \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial T}{\partial x} = \mu \cdot H \cdot r \quad (2.3-3)$$

Hinzu kommen folgende Anfangsbedingungen:

$$\begin{aligned} c(0, x) &= c_s(x) \\ T(0, x) &= T_s(x) \end{aligned} \quad (2.3-4)$$

als der stationäre Ausgangszustand ; außerdem folgende Randbedingungen:

$$\begin{aligned} c(\tau, 0) &= c_o(\tau) \\ T(\tau, 0) &= T_o(\tau) \end{aligned} \quad (2.3-5)$$

als das Störungssignal am Reaktoreingang.

Das System der Dgln. (2.3-2,3) ist ein System von zwei quasi-linearen hyperbolischen Dgln. 1.Ordnung (vgl.die einschlägige Literatur [1,2,3,4,43]), denn der Reaktionsterm r ist bekanntlich eine nicht lineare Funktion von c und T .

2.4 Das linearisierte pseudohomogene Reaktionsmodell

Der stationäre Ausgangszustand Gl.(2.3-4) genügt offensichtlich folgenden gewöhnlichen Dgln.:

$$\frac{dc_s}{dx} = -\mu \cdot r_s \quad (2.4-1)$$

$$\frac{dT_s}{dx} = \mu \cdot H \cdot r_s \quad (2.4-2)$$

Dabei ist

$$r_s = r_s(c_s, T_s) \quad (2.4-3)$$

d.h.eine nicht lineare Funktion der Konzentration und Temperatur. Die Anfangsbedingung Gl.(2.3-4) kann demnach nur durch eine gewöhnliche numerische Integration der beiden Dgln. (2.4-1u.2) definiert werden .

Wir betrachten hier die Abweichungen vom stationären Zustand und führen dazu die neuen Variablen c^* und T^* ein:

$$\begin{aligned} c^* &= c - c_s \\ T^* &= T - T_s \end{aligned} \quad (2.4-4)$$

Wenn man nun die Gl.(2.3-2) und (2.4-1) bzw. Gl.(2.3-3) und (2.4-2) voneinander abzieht und dabei Gl. (2.4-4) berücksichtigt, dann erhält man:

$$(1 + \sigma_c) \frac{\partial c^*}{\partial \tau} + \frac{\partial c^*}{\partial x} = -\mu \cdot (r - r_s) \quad (2.4-5)$$

$$(1 + \sigma_T) \frac{\partial T^*}{\partial \tau} + \frac{\partial T^*}{\partial x} = \mu \cdot H \cdot (r - r_s) \quad (2.4-6)$$

Die Dgln. (2.4-5 u. 6) bilden wiederum ein System von quasi-linearen hyperbolischen Dgln. 1.Ordnung . Falls man kleine Abweichungen vom stationären Zustand betrachtet , dann kann man r in einer Taylor'schen Reihe um r_s entwickeln und mit den Gliedern 1.Ordnung genügend approximieren:

$$r = r_s + r_c(c - c_s) + r_T(T - T_s) \quad (2.4-7)$$

Dabei sind r_c und r_T die partiellen Ableitungen von r nach c bzw. T berechnet am stationären Ausgangszustand , nämlich:

$$r_c = \left. \frac{\partial r}{\partial c} \right|_{c=c_s, T=T_s}, \quad r_T = \left. \frac{\partial r}{\partial T} \right|_{c=c_s, T=T_s} \quad (2.4-8)$$

Damit lassen sich beide Gl.(2.4-5 u. 6) folgendermaßen umformen:

$$(1 + \sigma_c) \frac{\partial c^*}{\partial \tau} + \frac{\partial c^*}{\partial x} + \mu \cdot (r_c c^* + r_T T^*) = 0 \quad (2.4-9)$$

$$(1 + \sigma_T) \frac{\partial T^*}{\partial \tau} + \frac{\partial T^*}{\partial x} - \mu \cdot H \cdot (r_c c^* + r_T T^*) = 0 \quad (2.4-10)$$

Hinzu kommen folgende Anfangsbedingungen:

$$\begin{aligned} c^*(0, x) &= 0 \\ T^*(0, x) &= 0 \end{aligned} \quad (2.4-11)$$

und folgende Randbedingungen:

$$\begin{aligned} c^*(\tau, 0) &= c_o^*(\tau) \\ T^*(\tau, 0) &= T_o^*(\tau) \end{aligned} \quad (2.4-12)$$

Bei den Frequenzgangstudien für das linearisierte pseudohomogene Reaktiossystem im Kap. 3 ist es zweckmäßig , die Modellgleichungen (2.4-9,10,11,12) in Vektorschreibweise zu komprimieren .

Dazu führen wir den Vektor $\underline{v}(\tau, x)$ für die Abweichungen vom stationären Zustand bzw. die Matrizen $\underline{A}$ und $\underline{B}$ ein:

$$\underline{v}^T = \begin{bmatrix} c^* & , & T^* \end{bmatrix} \quad (2.4-13)$$

$$\underline{A} = \begin{bmatrix} 1+\sigma_c & 0 \\ 0 & 1+\sigma_T \end{bmatrix} \quad (2.4-14)$$

$$\underline{B} = \mu \cdot \begin{bmatrix} r_c & r_T \\ -H \cdot r_c & -H \cdot r_T \end{bmatrix} \quad (2.4-15)$$

Bemerkung: Die Matrix $\underline{A}$ ist eine konstante Matrix, da σ_c und σ_T entlang des Reaktors konstant sind. Die Matrix $\underline{B}$ dagegen ist von der Ortskoordinate x abhängig, da r_c und r_T i.A. Funktionen von x sind.

Somit lauten die Modellgleichungen in Vektorschreibweise:

$$\underline{A} \frac{\partial \underline{v}}{\partial \tau} + \frac{\partial \underline{v}}{\partial x} + \underline{B} \cdot \underline{v} = \underline{0} \quad (2.4-16)$$

Hinzu kommt die Anfangsbedingung:

$$\underline{v}(0, x) = \underline{0} \quad (2.4-17)$$

und die Randbedingung:

$$\underline{v}(\tau, 0) = \underline{v}_0(\tau) \quad (2.4-18)$$

Kapitel 3

Frequenzgangstudien für das pseudohomogene linearisierte Reaktionssystem

Im Rahmen der Bestrebungen charakteristische Merkmale des dynamischen Verhaltens von Festbettreaktoren zu finden, womit man die Reaktionskinetik am besten klären kann, wird zunächst in diesem Kapitel der eingeschwungene Zustand bei der Anwendung von Sinus-Signalen studiert. Bekanntlich stößt man dabei auf die Bestimmung der Übertragungsfunktion oder der Übertragungsmatrix. Diese lassen sich im Falle von linearen Systemen sehr leicht aus der Laplace-Transformation des ursprünglichen Systems von Dgln. berechnen. Dazu betrachten wir in diesem Kapitel das linearisierte pseudohomogene Reaktionsmodell, welches im Abschnitt 2.4 abgeleitet wurde.

3.1 Die Laplace-Transformation des ursprünglichen Systems von Dgln.

Hier sei an die Vektorgleichungen (2.4-16,17,18) angeknüpft, welche eine lineare partielle Dgl. mit verschwindenden Anfangswerten darstellen. Der Vektor $\underline{w}(s,x)$ sei die Laplace-Transformation des Vektors $\underline{v}(\tau,x)$, d.h.

$$\underline{v}(\tau,x) \longleftrightarrow \underline{w}(s,x) \quad (3.1-1)$$

Die Laplace-Transformation der partiellen Dgl. (2.4-16) führt zu folgender gewöhnlicher Dgl.:

$$\frac{d\underline{w}}{dx} + (s \cdot \underline{A} + \underline{B}) \cdot \underline{w} = \underline{0} \quad (3.1-2)$$

Zur besseren Übersicht führen wir die neue Matrix $\underline{D}$ folgendermaßen ein:

$$\underline{D} = -(s \cdot \underline{A} + \underline{B}) \quad (3.1-3)$$

Die Matrix $\underline{D}$ hat also folgende Form:

$$\underline{D} = \begin{bmatrix} -s \cdot (1 + \sigma_c) - \mu \cdot r_c & -\mu \cdot r_T \\ \mu \cdot H \cdot r_c & -s \cdot (1 + \sigma_T) + \mu \cdot H \cdot r_T \end{bmatrix} \quad (3.1-4)$$

Die Matrix $\underline{A}$ ist eine konstante Matrix, während die Matrix $\underline{B}$ von der Ortskoordinate x abhängig ist (vgl. dazu die Bemerkung im Abschnitt 2.4). Damit ist aber auch die Matrix $\underline{D}$ eine Funktion der Ortskoordinate x . Die Dgl.(3.1-2) läßt sich also nur numerisch integrieren. Zu der Integration benötigt man die Funktionen $r_c(x)$ und $r_T(x)$, welche man aus den stationären Konzentrations- und Temperatur-Profilen $c_s(x)$ und $T_s(x)$ berechnen kann. Dazu werden die Dgln. (2.4-1 u. 2) für den stationären Ausgangszustand simultan mit der Dgl.(3.1-2) integriert.

Für den Sonderfall jedoch, daß die Konzentrations- und Temperaturprofile flach sind, läßt sich mit großer Genauigkeit ansetzen:

$$r_c(x) = \text{konst.}$$

$$r_T(x) = "$$

und somit auch

$$\underline{D}(s, x) = \underline{D}(s) = \text{konst.}$$

In diesem Fall kann man die Dgl. (3.1-2) analytisch lösen.

3.2 Die Lösung für den Sonderfall flacher Profile

In diesem Fall ist folgende Anfangswert-Aufgabe zu lösen:

$$\frac{dw}{dx} - \underline{D} \cdot w = 0 \quad (3.2-1)$$

$$w(s, 0) = w_0(s) \quad (3.2-2)$$

Dabei sind: $\underline{D}$ eine konstante Matrix, nämlich $\underline{D}(s)$,
 $w_0(s)$ die Laplace-Transformation des Vektors $\underline{v}_0(\tau)$.

Die zwei Gl. (3.2-1 u. 2) führen zu der Lösung:

$$\underline{w} = \exp(\underline{D} \cdot x) \cdot w_0 \quad (3.2-3)$$

Somit ist die Matrizenfunktion $\exp(\underline{D} \cdot x)$ identisch mit der Übertragungsmatrix $\underline{G}(s, x)$ des Systems, d.h.:

$$\underline{G}(s, x) = \exp(\underline{D} \cdot x) \quad (3.2-4)$$

Die Elemente der Übertragungsmatrix sind bekanntlich die Übertragungsfunktionen des Systems. Die Matrix $\underline{G}(s, x)$ ist hier eine 2×2 Matrix und wir bezeichnen mit:

$g_{cc}(s, x)$ die Übertragungsfunktion von c bei einer c -Variation,
 $g_{Tc}(s, x)$ " " " T " " " " ,
 $g_{cT}(s, x)$ " " " c " " T " ,
 $g_{TT}(s, x)$ " " " T " " " " .

Die Übertragungsmatrix lautet somit:

$$\underline{G} = \begin{bmatrix} g_{cc} & g_{cT} \\ g_{Tc} & g_{TT} \end{bmatrix} \quad (3.2-5)$$

während der Vektor $\underline{w}_0(s)$ folgendermaßen definiert wird:

$$\underline{w}_0^T(s) = \begin{bmatrix} c_o^*(s) & , & T_o^*(s) \end{bmatrix} \quad (3.2-6)$$

Im Anhang 3A1 wird gezeigt, daß:

$$\underline{G}(s, x) = \frac{1}{m_1(s) - m_2(s)} \cdot \begin{bmatrix} e^{m_1(s) \cdot x} \cdot \underline{D}_1(s) - e^{m_2(s) \cdot x} \cdot \underline{D}_2(s) \end{bmatrix} \quad (3.2-7)$$

Dabei sind $m_1(s)$, $m_2(s)$ die zwei Eigenwerte der Dgl.(3.2-1), welche als die Wurzeln der charakteristischen Gleichung:

$$\left| \underline{D}(s) - m \cdot \underline{I} \right| = 0 \quad (3.2-8)$$

oder

$$\left[-s \cdot (1 + \sigma_c) - \mu r_c - m \right] \cdot \left[-s \cdot (1 + \sigma_T) + \mu \cdot H \cdot r_T - m \right] + \mu^2 \cdot H \cdot r_c \cdot r_T = 0 \quad (3.2-9)$$

definiert sind. Die zwei Matrizen $\underline{D}_1(s)$ und $\underline{D}_2(s)$ werden außerdem folgendermaßen definiert:

$$\left. \begin{aligned} \underline{D}_1(s) &= \underline{D}(s) - m_2(s) \cdot \underline{I} \\ \underline{D}_2(s) &= \underline{D}(s) - m_1(s) \cdot \underline{I} \end{aligned} \right\} \quad (3.2-10)$$

Somit lauten die 4 Übertragungsfunktionen:

$$g_{cc}(s, x) = \frac{e^{m_1(s) \cdot x} \cdot \left[-s(1+\sigma_c) - \mu r_c - m_2(s) \right] - e^{m_2(s) \cdot x} \cdot \left[-s(1+\sigma_c) + \mu r_c - m_1(s) \right]}{m_1(s) - m_2(s)} \quad (3.2-11a)$$

$$g_{Tc}(s, x) = \frac{\mu \cdot H \cdot r_c}{m_1(s) - m_2(s)} \cdot \left[e^{m_1(s) \cdot x} - e^{m_2(s) \cdot x} \right] \quad (3.2-11b)$$

$$g_{cT}(s, x) = \frac{-\mu \cdot r_T}{m_1(s) - m_2(s)} \cdot \left[e^{m_1(s) \cdot x} - e^{m_2(s) \cdot x} \right] \quad (3.2-11c)$$

$$g_{TT}(s, x) = \frac{e^{m_1(s) \cdot x} \cdot \left[-s(1+\sigma_T) + \mu H r_T - m_2(s) \right] - e^{m_2(s) \cdot x} \cdot \left[-s(1+\sigma_T) + \mu H r_T - m_1(s) \right]}{m_1(s) - m_2(s)} \quad (3.2-11d)$$

Wie man bei der Betrachtung der Gl.(3.2-11a,b,c,d) leicht feststellt, sind sämtliche hydrodynamische und reaktionskinetische Parameter in sehr komplizierter Weise in den Übertragungsfunktionen enthalten. Dabei muß man bedenken, daß die Eigenwerte $m_1(s)$ und $m_2(s)$ i.A. nicht rationale Funktionen von s sind. Außerdem sind sämtliche Gl.(3.2-11a,b,c,d) recht unübersichtlich.

3.21 Die Lösung bei rationalen Eigenwerten

Für den Sonderfall, daß

$$\mu^2 \cdot H \cdot r_c \cdot r_T = 0 \quad (3.21-1)$$

sind die Eigenwerte der Dgl.(3.2-1) rationale Funktionen von s . Sie seien mit einem Stern bezeichnet, also:

$$m_1^*(s) = -s(1+\sigma_T) + \mu \cdot H \cdot r_T^* \quad (3.21-2)$$

$$m_2^*(s) = -s(1+\sigma_c) - \mu \cdot r_c^* \quad (3.21-3)$$

In diesem interessanten Fall läßt sich eine übersichtliche Lösung finden, denn die Übertragungsfunktionen g_{cc} und g_{TT} werden erheblich vereinfacht. Zur besseren Übersicht führen wir die neue Parameter λ_1 und λ_2 ein:

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= 1 + \sigma_c \\ \lambda_2 &= 1 + \sigma_T\end{aligned}\quad (3.21-4)$$

Bezüglich der Bedeutung von λ_1 und λ_2 sei auf die Herleitung der zwei Charakteristiken im Kap. 4 verwiesen.

Es seien außerdem ebenfalls mit einem Stern die Parameter r_c und r_T bzw. die vier Übertragungsfunktionen bezeichnet. Wenn man nun die zwei Eigenwerte aus den Gl. (3.21-2 u. 3) in die vier Gl. (3.2-11a,b,c,d) einsetzt, findet man:

$$g_{cc}^*(s, x) = e^{-\lambda_1 s \cdot x} \cdot e^{-\mu \cdot r_c^* \cdot x} \quad (3.21-5a)$$

$$g_{TC}^*(s, x) = \frac{\mu \cdot H \cdot r_c^* \cdot \left[e^{-\lambda_1 s \cdot x - \mu r_c^* x} - e^{-\lambda_2 s \cdot x + \mu H \cdot r_T^* x} \right]}{(\lambda_2 - \lambda_1) s - \mu (r_c^* + H \cdot r_T^*)} \quad (3.21-5b)$$

$$g_{cT}^*(s, x) = \frac{-\mu \cdot r_T^* \cdot \left[e^{-\lambda_1 s \cdot x - \mu r_c^* x} - e^{-\lambda_2 s \cdot x + \mu H \cdot r_T^* x} \right]}{(\lambda_2 - \lambda_1) s - \mu (r_c^* + H \cdot r_T^*)} \quad (3.21-5c)$$

$$g_{TT}^*(s, x) = e^{-\lambda_2 s \cdot x} \cdot e^{\mu \cdot H \cdot r_T^* \cdot x} \quad (3.21-5d)$$

Wie man also sieht, sind für diesen Sonderfall g_{cc}^* und g_{TT}^* sehr einfach und übersichtlich. Außerdem wird die Hydrodynamik, dargestellt durch die Parameter λ_1 und λ_2 und mit der Laplace-Variable s verknüpft, von der Reaktionskinetik, dargestellt durch die Parameter r_c^* und r_T^* , getrennt. Bezüglich der praktischen Konsequenzen, die sich daraus ableiten lassen, sei auf den Abschnitt 3.31 verwiesen, wobei dieser Sonderfall bei der Anwendung von Sinus-Signalen nochmals behandelt wird.

3.22 Der eingeschwungene Zustand bei der Anwendung von Sprungsignalen

Bei der Anwendung von i.A. aperiodischen Signalen ist die Laplace-Variable s reell. Unter der Voraussetzung der Existenz des Grenzwertes $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \underline{v}(\tau, x)$

ermittelt man diesen Grenzwert nach dem Endwertsatz (vgl. [26]) folgendermaßen:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \underline{v}(\tau, x) = \lim_{s \rightarrow 0} s \cdot \underline{w}(s, x) \quad (3.22-1)$$

Nach der Definition der Übertragungsmatrix ist:

$$\underline{w}(s, x) = \underline{G}(s, x) \cdot \underline{w}_0(s) \quad (3.22-2)$$

Bei Sprungsignalen ist außerdem:

$$\underline{v}_0(\tau) = \underline{v}_0 = \text{konst.} \quad (3.22-3)$$

und somit:

$$\underline{w}_0(s) = \underline{v}_0/s \quad (3.22-4)$$

Der Grenzwert lautet also:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \underline{v}(\tau, x) = \lim_{s \rightarrow 0} \underline{G}(s, x) \cdot \underline{v}_0 \quad (3.22-5)$$

Im Anhang 3A2 wird der Grenzwert der Übertragungsmatrix bei $s \rightarrow 0$ berechnet. Führt man die Abkürzung

$$p = H \cdot r_T - r_c \quad (3.22-6)$$

ein, dann lautet dieser Grenzwert:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \underline{G}(s, x) = \frac{e^{\mu \cdot p \cdot x}}{p} \cdot \begin{bmatrix} -r_c & -r_T \\ H \cdot r_c & H \cdot r_T \end{bmatrix} - \frac{1}{p} \begin{bmatrix} -H \cdot r_T & -r_T \\ H \cdot r_c & r_c \end{bmatrix} \quad (3.22-7)$$

Damit gilt für den eingeschwungenen Zustand bei Sprungsignalen:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} c^*(\tau, x) = \frac{(-r_c \cdot e^{\mu \cdot p \cdot x} + H \cdot r_T) \cdot c_o^* + (-r_T \cdot e^{\mu \cdot p \cdot x} + r_T) \cdot T_o^*}{p} \quad (3.22-8)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} T^*(\tau, x) = \frac{(H \cdot r_c \cdot e^{\mu \cdot p \cdot x} - H \cdot r_c) \cdot c_o^* + (H \cdot r_T \cdot e^{\mu \cdot p \cdot x} - r_c) \cdot T_o^*}{p} \quad (3.22-9)$$

3.221 Der Gleichgewichtszustand

Wenn man an ein System denkt, das sich im Gleichgewicht befindet, dann schwingt das Signal $c^*(\tau, x)$ oder $T^*(\tau, x)$ auf die Gleichgewichtswerte ein. Man kann diese Gleichgewichtswerte aus den Gl. (3.22-8 u. 9) ermitteln, indem man x gegen ∞ wachsen läßt. Falls

$$p < 0 \quad (3.221-1)$$

findet man:

$$c_{gl}^* = \frac{H \cdot r_T \cdot c_o^* + r_T \cdot T_o^*}{p} \quad (3.221-2)$$

$$T_{gl}^* = \frac{-H \cdot r_c \cdot c_o^* - r_c \cdot T_o^*}{p} \quad (3.221-3)$$

3.222 Zusammenhang zwischen stationären und Gleichgewichtszustand

Führt man die Abkürzungen ein:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} c^*(\tau, x) = c_s^*(x) \quad (3.222-1)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} T^*(\tau, x) = T_s^*(x) \quad (3.222-2)$$

$$a = - \frac{r_c \cdot c_o^* + r_T \cdot T_o^*}{p} \quad (3.222-3)$$

so folgt aus Gl. (3.22-8,9) bzw. (3.221-2,3) :

$$c_s^*(x) = a \cdot e^{\mu \cdot p \cdot x} + c_{gl}^* \quad (3.222-4)$$

$$T_s^*(x) = -a \cdot H \cdot e^{\mu \cdot p \cdot x} + T_{gl}^* \quad (3.222-5)$$

Die Gl. (3.222-4,5) lassen sich zu der bekannte Formel des adiabatischen Reaktors zusammenfassen:

$$H \cdot c_s^* + T_s^* = H \cdot c_{gl}^* + T_{gl}^* \quad (3.222-6)$$

Da offenbar

$$H \cdot c_{gl}^* + T_{gl}^* = H \cdot c_o^* + T_o^*$$

folgt:

$$H \cdot c_s^* + T_s^* = H \cdot c_o^* + T_o^* \quad (3.222-7)$$

3.223 Die Bedeutung von aperiodischen Signalen bei der Bestimmung von kinetischen Parametern

Der eingeschwungene Zustand bei Sprungsignalen ergibt sich aus dem Frequenzgang beim Grenzübergang:

$$\omega \longrightarrow 0$$

Die Lösung Gl. (3.222-4 u. 5) stellt also nichts anderes dar, als die Amplituden-Modulation eines Sinus-Signals der Frequenz $\omega = 0$. Da $p < 0$, ist $a > 0$, und die zwei Funktions-Verläufe $c_s^*(x)$ und $T_s^*(x)$ haben die Form der Abb.3.223-1.

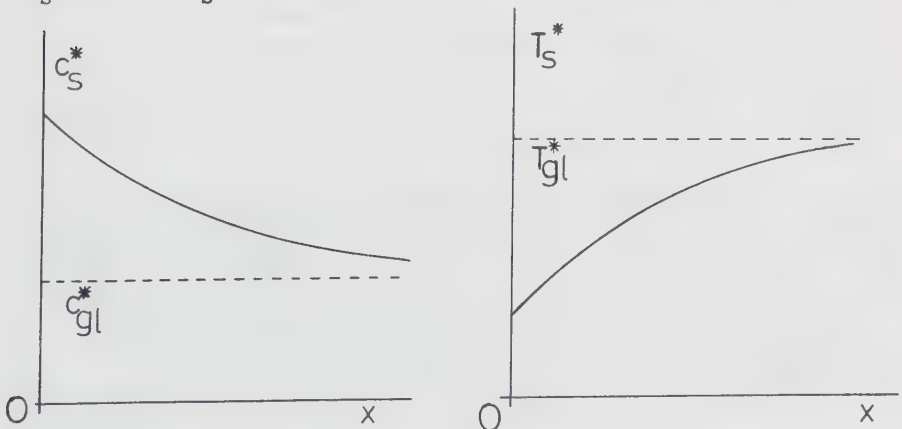


Abb.3.223-1 . Die Funktionsverläufe $c_s^*(x)$ und $T_s^*(x)$ (Exotherme Reaktion in einem adiabatischen Reaktor) .

Aus diesen Funktions-Verläufen ist es im Prinzip möglich die zwei kinetischen Parameter r_c und r_T durch eine nicht lineare Regression zu bestimmen. Ein derartiges Vorgehen wäre äquivalent dem stationären Verfahren zur Bestimmung von kinetischen Parametern, d.h. Auswertung von stationären Konzentrations- und Temperatur-Profilen.

3.3 Der eingeschwungene Zustand bei der Anwendung von Sinus-Signalen

Im Abschnitt 3.2 haben wir die Lösung im Bildraum im Fall von flachen Konzentrations- und Temperatur-Profilen analytisch ermitteln können. Die Lösung lautete:

$$\underline{w}(s, x) = \underline{G}(s, x) \cdot \underline{w}_0(s) \quad (3.3-1)$$

Die Rücktransformation in den Zeitbereich liefert:

$$\underline{v}(\tau, x) = \underline{\Gamma}(\tau, x) * \underline{v}_0(\tau) \quad (3.3-2)$$

d.h. das Ausgangs-Signal $\underline{v}(\tau, x)$ ist die Faltung der Green'schen Matrix $\underline{\Gamma}(\tau, x)$ mit dem Eingangs-Signal $\underline{v}_0(\tau)$.

Bei Sinus-Eingangssignalen, d.h. Signalen der Form:

$$\underline{v}_0(\tau) = e^{j\omega\tau} \begin{bmatrix} c_o^* \\ T_o^* \end{bmatrix} \quad (3.3-3)$$

überzeugt man sich leicht, daß:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \underline{v}(\tau, x) = e^{j\omega\tau} \underline{G}(\omega, j, x) \cdot \underline{v}_0 \quad (3.3-4)$$

wobei

$$\underline{v}_0 = \begin{bmatrix} c_o^* \\ T_o^* \end{bmatrix} \quad (3.3-5)$$

Wenn man von allgemeinen Konzentrations- und Temperatur-Profilen ausgeht, dann kann man die Lösung nicht mehr analytisch bestimmen. Man kann sich aber denken, daß die Lösung auch in diesem Fall in der Form der Gl.(3.3-1) geschrieben werden kann, wobei dann der eingeschwungene Zustand im Fall von Sinus-signalen durch die Gl.(3.3-4) gegeben ist. Ruft man sich Gl. (3.2-1) in Erinnerung, d.h.

$$\frac{d\underline{w}}{dx} = \underline{D} \cdot \underline{w} = \underline{0} \quad (3.3-6)$$

dann findet man leicht , daß die Matrix $\underline{G}(\omega_j, x)$ folgende Dgl. erfüllen muß:

$$\frac{d\underline{G}}{dx} - \underline{D} \cdot \underline{G} = \underline{0} \quad (3.3-7)$$

Aus Gl.(3.3-1) folgt leicht die Anfangsbedingung:

$$\underline{G}(\omega_j, 0) = \underline{I} \quad (3.3-8)$$

Da die Matrix $\underline{G}$ eine 2×2 Matrix ist , ergeben die Gl.(3.3-7 u. 8) komponentenweise geschrieben 4 lineare Dgl. mit 4 Anfangsbedingungen . Eine numerische Integration dieser Dgln. liefert die Übertragungsmatrix $\underline{G}(\omega_j, x)$. Im Abschnitt 3.32 werden Einzelheiten über die numerische Bestimmung der komplexen Übertragungsmatrix diskutiert.

3.31 Die Übertragungsmatrix im Falle flacher Profile

In diesem Abschnitt wird die Übertragungsmatrix $\underline{G}(\omega_j, x)$ im Falle flacher Profile , für die eine geschlossene Lösung möglich ist , diskutiert . Aus der Lösung für diesen speziellen Fall lassen sich nämlich interessante Schlüsse für das Verhalten des Systems bei verschiedenen Frequenzen ziehen und allgemeine Richtlinien zur Bestimmung von kinetischen Parametern aus dynamischen Messungen aufstellen . Die Übertragungsfunktionen bei der Anwendung von Sinus-Signalen ermittelt man aus den Gl.(3.2-11a,b, c,d) wenn die Laplace-Variable s durch ω_j ersetzt wird . Hier gilt wiederum das gleiche Kommentar wie im Abschnitt 3.2 , nämlich: die Eigenwerte sind nicht rationale Funktionen von ω und die Übertragungsfunktionen sind recht unübersichtlich .

3.311 Der spezielle Fall rationaler Eigenwerte

Hier sei an den Abschnitt 3.2 angeknüpft . Dort wurde gezeigt, daß falls:

$$\mu^2 \cdot \underline{H} \cdot \underline{r}_c^* \cdot \underline{r}_T^* = 0 \quad (3.311-1)$$

dann sind die Übertragungsfunktionen $\underline{g}_{cc}^*$ und $\underline{g}_{TT}^*$ sehr einfach und übersichtlich . Man findet , wenn man $s = \omega_j$ in die Gl. (3.21-5a u. d) einsetzt:

$$g_{cc}^*(\omega j, x) = e^{-\lambda_1 \omega \cdot x \cdot j} \cdot e^{-\mu \cdot r_c^* x} \quad (3.311-2)$$

$$g_{TT}^*(\omega j, x) = e^{-\lambda_2 \omega \cdot x \cdot j} \cdot e^{-\mu \cdot r_T^* x} \quad (3.311-3)$$

Man erreicht also eine Trennung der Hydrodynamik , welche durch die Parameter λ_1 und λ_2 dargestellt wird und mit dem Frequenz-Term ωj verknüpft ist , von der Reaktionskinetik , welche durch die Parameter r_c^* und r_T^* dargestellt wird . Die restlichen Übertragungsfunktionen g_{Tc}^* und g_{cT}^* sind immer noch recht unübersichtlich . Bezeichnet man sinngemäß mit A_{cc}^* , A_{TT}^* die Amplituden-Modulation und mit φ_{cc}^* , φ_{TT}^* die Phasen-Verschiebung , dann findet man:

$$A_{cc}^* = \exp(-\mu \cdot r_c^* x) \quad (3.311-4)$$

$$\varphi_{cc}^* = -\lambda_1 \omega \cdot x \quad (3.311-5)$$

$$A_{TT}^* = \exp(\mu \cdot H \cdot r_T^* x) \quad (3.311-6)$$

$$\varphi_{cc}^* = -\lambda_2 \omega \cdot x \quad (3.311-7)$$

Diese Gleichungen sind von besonderer Bedeutung , denn , wie man leicht feststellt , ist die Amplituden-Modulation Frequenz-unabhängig und die Phasen-Verschiebung ist unabhängig von der Reaktionskinetik . Im Bereich der Gültigkeit von Gl.(3.311-1) wirkt also die Reaktionskinetik nur dämpfend und die Hydrodynamik nur verzerrend . Im Falle der Gültigkeit von Gl.(3.311-1) , d.h. falls:

$$r_c^* \cdot r_T^* = 0 \quad (3.311-8)$$

(es wird an einem Beispiel später im Abschnitt 3.314 näher auf die Gl.(3.311-8) eingegangen) , ist im eingeschwungenen Zustand das Ausgangs-Signal nur von der Hydrodynamik verzerrt und nur von der Reaktionskinetik gedämpft. Man überzeugt sich leicht aus Gl.(3.22-8 u. 9) , da offenbar Gl.(3.311-8) bedingt:

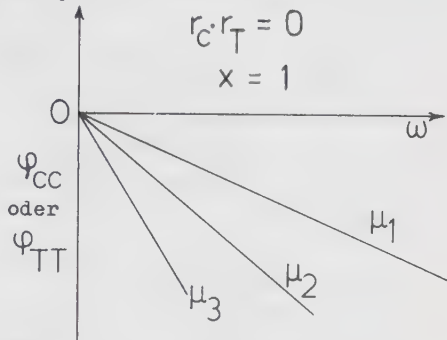
$$r_c^* = 0 \quad \text{oder} \quad r_T^* = 0 \quad (3.311-9)$$

daß die Amplituden-Modulation aus Gl.(3.311-4 u. 6) identisch mit der Dämpfung eines Sprung-Signals (wobei $\omega = 0$ ist) ist .

Der spezielle Fall der rationalen Eigenwerte besitzt also eine hervorragende Stellung bei den Frequenzgang-Studien und zwar wirkt in diesem Fall die Kinetik unabhängig von der Frequenz des Signals auf das Eingangs-Signal und die Hydrodynamik unabhängig von der Anwesenheit der Reaktionskinetik . So wird z.B. das Bild Abb.3.311-1 erhalten .

Abb.3.311-1

Verzerrungsfreies System.
Die Abhängigkeit der φ_{cc}
oder φ_{TT} von ω für den
Fall , daß $r_c \cdot r_T = 0$.

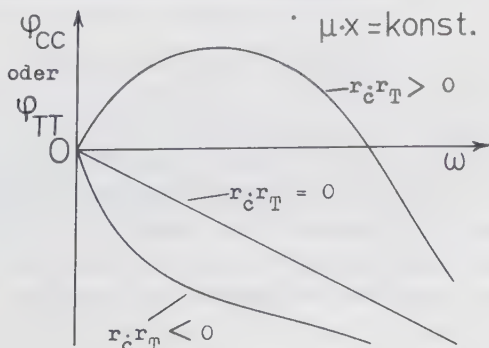


In Analogie zu der Theorie der elektrischen Doppelleitungen (vgl. dazu [26]) führen wir hier für diesen speziellen Fall den Namen verzerrungsfreies System ein .

Aus dem Verhalten des verzerrungsfreien Systems ist offensichtlich, daß die Anwendung von Sinus-Eingangssignalen ohne Bedeutung für die Reaktionskinetik ist . So verhält sich das cc-Signal oder das TT-Signal gegenüber der Reaktionskinetik genauso wie ein a-periodisches Signal . Die zusätzliche Information besteht darin , daß bei einem beliebigen Satz von Werten (r_c , r_T) die Kurve φ_{cc} oder φ_{TT} im Allgemeinen über alle Frequenzen betrachtet keine Gerade ist , während bei dem Satz (r_c^* , r_T^*) die selbe Kurve linear verläuft . So wird das Bild in Abb.3.311-2 erhalten.

Abb.3.311-2

Verzerrungsfreies System.
Die Abhängigkeit der φ_{cc}
oder φ_{TT} von ω für den
Fall,daß $r_c \cdot r_T = 0$ bzw.
 $r_c \cdot r_T \neq 0$.



Daraus hätte man eine Information über die Kinetik erhalten können . Näheres dazu folgt in einem Beispiel im Abschnitt 3.314 .

3.312 Die asymptotische Lösung bei $\omega \rightarrow 0$ bzw. $\omega \rightarrow \infty$

Der Fall $\omega \rightarrow 0$ ist bereits im Abschnitt 3.22 behandelt worden. Offensichtlich ist

$$\varphi_{cc} = \varphi_{cT} = \varphi_{Tc} = \varphi_{TT} = 0 \quad (3.312-1)$$

Die Amplituden-Modulation läßt sich aus den Gl.(3.22-8,9) finden:

$$A_{cc} = \frac{-r_c \cdot e^{\mu \cdot p \cdot x} + H \cdot r_T}{p} \quad (3.312-2)$$

$$A_{cT} = \frac{r_T}{p} \cdot \left[1 - e^{\mu \cdot p \cdot x} \right] \quad (3.312-3)$$

$$A_{Tc} = \frac{-H \cdot r_c}{p} \cdot \left[1 - e^{\mu \cdot p \cdot x} \right] \quad (3.312-4)$$

$$A_{TT} = \frac{-r_c + H \cdot r_T \cdot e^{\mu \cdot p \cdot x}}{p} \quad (3.312-5)$$

wobei $p = H \cdot r_T - r_c$ ist .

Im Anhang 3A3 wird außerdem gezeigt , daß bei $\omega \rightarrow \infty$ die Eigenwerte lauten:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} m_1(\omega, j) = \mu \cdot H \cdot r_T - \lambda_2 \omega \cdot j \quad (3.312-6)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} m_2(\omega, j) = -\mu \cdot r_c - \lambda_1 \omega \cdot j \quad (3.312-7)$$

d.h. die Eigenwerte stimmen vollkommen mit den Eigenwerten für den Sonderfall, der im Abschnitt 3.21 bzw. 3.311 behandelt wurde, überein, wie ein Vergleich mit den Gl.(3.21-2,3) zeigt (λ_1 , λ_2 werden nach Gl.(3.21-4) definiert) . Das System verhält sich also bei sehr hohen Frequenzen ähnlich verzerrungsfrei , wie dies beim Sonderfall im Abschnitt 3.311 der Fall ist . Die asymptotische Lösung bei $\omega \rightarrow \infty$ stimmt mit der speziellen Lösung eines verzerrungsfreien Systems überein . Die Phasenverschiebungen

φ_{cc} und φ_{TT} müssen somit den Verlauf haben, der in Abb. 3.312-1 gezeigt wird, d.h. bei sehr hohen Frequenzen nähern die Kurven mit konstanten (r_c, r_T) -Werten der (r_c^*, r_T^*) -Geraden. Die (r_c^*, r_T^*) -Gerade kann man damit sehr leicht experimentell erhalten, indem man z.B. am Reaktorausgang ($x=1$)

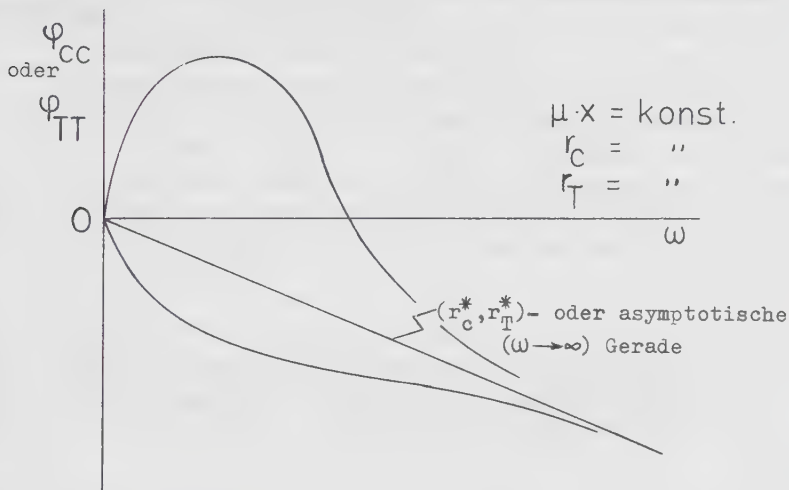


Abb.3.312-1 Der Verlauf der φ_{cc} oder φ_{TT} vs. ω bei verschiedenen konstanten (r_c, r_T) -Werten.

bei konstanter mittlerer Verweilzeit τ_0 anhand von sehr schnellen Schwingungen die Phasenverschiebungen φ_{cc} oder φ_{TT} ermittelt. Die dabei entstehende Gerade muß durch den Ursprung 0 gehen. Bei schnellen Schwingungen verhält sich das System i.A. träge. Demzufolge wirken dann die Hydrodynamik und die Reaktionskinetik getrennt auf ein cc- oder TT-Signal; die Hydrodynamik verzerrt linear das Signal und die Reaktionskinetik dämpft es. Man kann somit aus den asymptotischen φ_{cc} bzw. φ_{TT} -Geraden die Hydrodynamik erhalten, d.h. die Parameter σ_c bzw. σ_T . Aus der Amplituden-Modulation A_{cc} bzw. A_{TT} kann man außerdem die reaktionskinetischen Parameter r_c und r_T erhalten.

Bei kleinen Frequenzen aber weicht i.A. die Phasenverschiebung φ_{cc} bzw. φ_{TT} von der asymptotischen Gerade ab . Man könnte jedoch durch Variation des stationären Ausgangszustandes erreichen, daß sich der Kurvenverlauf $\varphi_{cc}(\omega)$ oder $\varphi_{TT}(\omega)$ an die (r_c^*, r_T^*) -Kurve annähert . Damit erreicht man eine Parameter-Konstellation, welche die Bedingung der Verzerrungsfreiheit Gl.(3.311-8) erfüllt.

Somit gewinnt man eine Beziehung zwischen den reaktions-kinetischen Parametern , nämlich Stossfaktor , Aktivierungsenergie , Exponent n und dem stationären Ausgangszustand (vgl. dazu das Anwendungsbeispiel im Abschnitt 3.314) . Bezüglich der praktischen Konsequenzen , die sich daraus ableiten lassen , und zum besseren Verständnis des asymptotischen Verhaltens überhaupt sei auf die zusammenfassende Darstellung im Kap. 5 verwiesen .

3.313 Die Existenz eines reellen Eigenwerts bei einer charakteristischen Frequenz ω_0 . Charakteristisches Verhalten des Reaktionssystems Gas/Katalysator um ω_0

Die charakteristische Gleichung (3.2-9) ist eine quadratische Gl. mit komplexen Koeffizienten ; wie man erwartet , sind die zwei Wurzeln dieser Gleichung i.A. komplexe Zahlen . Im Anhang 3A4 wird jedoch gezeigt , daß bei einer bestimmten Frequenz ω_0 , welche in einem bestimmten Zusammenhang mit den Systemparametern steht , eine der Eigenwerte reell ist . Die Frequenz ω_0 lautet:

$$\omega_0 = \frac{\mu \cdot r_c}{\lambda_1 + \lambda_2} \sqrt{\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - \frac{H \cdot r_T}{r_c} \right) \cdot \left(\frac{H \cdot r_T}{r_c} - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)}$$

(3.313-1)

Bekanntlich ist $\lambda_2 > \lambda_1$ insbesondere für das System Gas/Katalysator ca. 10^3 . Offensichtlich ist ω_0 reell, falls die Größe unterhalb des Wurzelzeichens positiv ist, d.h. falls:

$$0 < \frac{\lambda_1}{\lambda_2} < \frac{H \cdot r_T}{r_c} < \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

(3.313-2)

Die Ungleichung (3.313-2) stellt die Existenz-Bedingung für ω_0 dar.

Wie im Anhang 3A4 gezeigt wird, ist der reelle Eigenwert, hier als m_2 bezeichnet, keine Funktion von ω_0 .

Damit sind beide Eigenwerte rationale Funktionen von (ω_0, j) , weil deren Summe aus den Koeffizienten der charakteristischen Gleichung gegeben ist. Die zwei Eigenwerte lauten (vgl. Anhang 3A4):

$$m_1^0 = -(\lambda_1 + \lambda_2) \cdot \omega_0 j + \frac{\mu}{\lambda_1 + \lambda_2} \cdot (H \cdot r_T \cdot \lambda_2 - \lambda_1 r_c) \quad (3.313-3)$$

$$m_2^0 = \mu \cdot \frac{\lambda_1 H \cdot r_T - \lambda_2 r_c}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (3.313-4)$$

Die Lösung ist somit bei ω_0 ebenfalls übersichtlich.

Im Anhang 3A5 wird gezeigt, daß bei den Gas/Feststoff-Reaktionssystemen die Übertragungsfunktion g_{cc} in der Nähe von ω_0 lautet:

$$g_{cc}^0 \approx \exp(m_2^0 \cdot x) \quad (3.313-5)$$

D.h. sie ist reell.

Damit aber erhält man:

$$A_{cc}^0 = \exp(m_2^0 \cdot x) \quad (3.313-6)$$

$$\varphi_{cc}^0 = 0 \quad (3.313-7)$$

Die Gl. (3.313-7) ist von besonderer Bedeutung; sie besagt, daß im eingeschwungenen Zustand bei $\omega \approx \omega_0$ das Zusammenspiel der c- und T-Signale entlang des Reaktors derart ist, daß das cc-Signal zwar entlang der x-Koordinate gedämpft wird, aber mit dem Eingangs-Signal in Phase ist. Zum besseren Verständnis dieses Verhaltens sei auf die zusammenfassende Darstellung im Kap. 5 verwiesen.

Bringt man sich Abb. 3.311-2 in Erinnerung, dann kann man das Verhalten bei der Verzerrungsfreiheit (vgl. Abschnitt 3.311)

und bei der charakteristischen Frequenz ω_0 in der Abb.3.313-1 zusammenfassend darstellen:

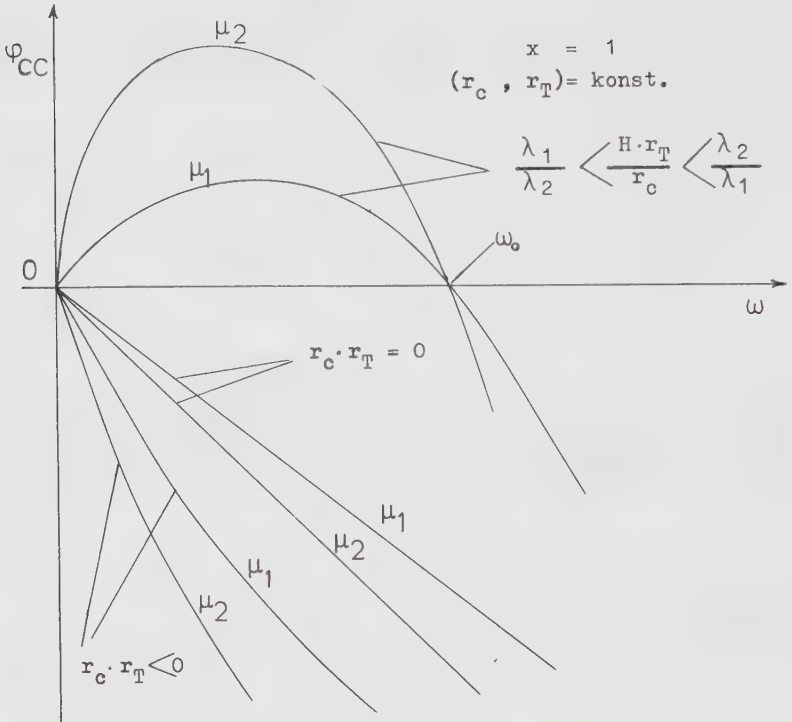


Abb.3.313-1 Die Funktion φ_{CC} in Abhängigkeit von ω dargestellt auf drei (r_c, r_T) -Niveaus und jeweils zwei μ -Niveaus.

Wie man erkennt, erhalten wir die zwei oberen Kurven, falls die Existenz-Bedingung für ω_0 erfüllt wird, d.h. die Funktionen φ_{CC} fokussieren um ω_0 . Falls die Bedingung der Verzerrungsfreiheit erfüllt wird, erhalten wir die zwei mittlere Geraden.

Falls schließlich $r_c \cdot r_T < 0$ ist, erhalten wir die zwei unteren Kurven. Da sowohl bei ω_0 als auch bei (r_c^*, r_T^*) ein charakteristisches Verhalten des Systems vorliegt, kann man daraus die zwei Parametern k_0 und E_A ermitteln; eine Beziehung erhält man durch die Verzerrungs-Freiheit und eine zweite durch die Existenz der Frequenz ω_0 . Dies wird näher im nachfolgenden Abschnitt 3.314 gezeigt, wobei ein Beispiel behandelt wird.

3.314 Ein Anwendungsbeispiel für den Fall der CO-Konvertierung am Tieftemperaturkontakt G-66B von Girdler

Für die CO-Konvertierung



am Tieftemperaturkontakt G-66B (vgl. [34]) gibt der Hersteller folgenden Reaktionsgeschwindigkeits-Ansatz an:

$$r = k \cdot (x_1 \cdot x_2 - x_3 \cdot x_4 / K_p) \quad (3.314-1)$$

d.h. ein Potenz-Ansatz für eine reversible Reaktion.

Dabei sind:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_A / R \cdot T) \quad (3.314-2)$$

$$K = K_{po} \cdot \exp(-\Delta H / R \cdot T) \quad (3.314-3)$$

und mit r in $[\text{mol} \cdot \text{lit}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$ sind:

k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$[\text{mol} \cdot \text{lit}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$
$k_0 = 109$	Stossfaktor	$[\text{---}]$
$E_A = 3700$	Aktivierungsenergie	$[\text{cal/mol}]$
K_p	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante	$[\text{---}]$
$K_{po} = 0.006909$	im Bereich von 300°C	$[\text{---}]$
$(-\Delta H) = 9840$	Reaktionsenthalpie	$[\text{cal/mol}]$
$R = 1.987$	Gaskonstante	$[\text{cal}/(\text{mol} \cdot \text{grad})]$
T	absolute Temperatur	$[\text{°K}]$

x_i Molenbrüche der Reaktanden CO , H_2O , H_2 , CO_2 , [—]

Betrachtet man hier einen Katalysator ohne innere Porosität, d.h. $\varepsilon_p = 0$, dann ergibt sich (vgl. Gl.(2.2-7b)):

$$\sigma_c = 0$$

$$\sigma_T = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho_s \cdot c_s}{\rho_f \cdot c_f} \approx 10^3 \text{ bis } 10^4$$

also

$$\lambda_1 = 1$$

$$\lambda_2 = 10^3 \text{ bis } 10^4 \text{ (je nach dem Wert der Wärmekapazität des Gases):}$$

Zur Berechnung der Wärmekapazität $\rho_f \cdot c_f$ des Gases benutzt man folgende Formel:

$$\rho_f \cdot c_f = (c_{pN_2} \cdot x_{N_2} + \sum_{i=1}^4 c_{pi} \cdot x_i) \cdot P / (0.082 \cdot T) \quad , \quad [\text{cal}/(\text{lit} \cdot \text{grd})]$$

wobei c_{pN_2} und c_{pi} die molare Wärmekapazität des Trägers und der Reaktanden ist, in $[\text{cal}/\text{mol} \cdot \text{grd}]$ (unter konstanten Druck) und P der gesamte Druck in $[\text{ata}]$. Für die Festphase nehmen wir an:

$$\rho_s = 1.54 [\text{Kg}/\text{lit}]$$

$$c_s = 0.22 [\text{cal}/\text{gr}/\text{grd}]$$

Nimmt man weiter eine Schüttung mit der Porosität $\varepsilon = 0.5$ an und Strömungs-Geschwindigkeiten derart, daß die mittlere Verweilzeit $\tau_o = 0.05 \text{ bis } 0.2 [\text{sec}]$ beträgt, so ergibt sich für $\mu \cdot x$ folgender maximaler Wert:

$$\mu \cdot x = 0.2 \quad [\text{sec}]$$

Außerdem ist, je nach den Werten der Wärmekapazität des Gases,

$$H = \frac{-\Delta H}{\rho_f \cdot c_f} \approx 10^3$$

Nun kann man die Parameter r_c und r_T folgendermaßen anhand der Gl.(3.314-1) erzeugen:

$$r_c = \frac{\partial r}{\partial x_1} = k \cdot \left[x_2 + x_1 \cdot \frac{\partial x_2}{\partial x_1} - \frac{1}{K_p} \left(x_4 \cdot \frac{\partial x_3}{\partial x_1} + x_3 \cdot \frac{\partial x_4}{\partial x_1} \right) \right]$$

$$r_T = \frac{\partial r}{\partial T} = (x_1 \cdot x_2 - x_3 \cdot x_4 / K_p) \cdot \frac{\partial k}{\partial T} - k \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot \frac{\partial (1/K_p)}{\partial T}$$

Aus Gl. (3.314-1,2,3) folgt:

$$\frac{\partial k}{\partial T} = k \cdot \frac{E_A}{R \cdot T^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial K_p}{\partial T} = -K_p \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}$$

und somit ist:

$$r_T = \frac{E_A}{R \cdot T^2} \cdot r - \frac{k}{K_p} \cdot \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \cdot x_3 \cdot x_4 \quad (3.314-4)$$

Falls x_1, x_2, x_3, x_4 voneinander infolge der Stöchiometrie linear abhängig sind, dann ist (bei der Bezeichnung der Eintritts-Zusammensetzung mit dem Index F) :

$$\begin{aligned} x_2 &= x_{2F} - x_{1F} + x_1 && \text{für } H_2O \\ x_3 &= x_{3F} + x_{1F} - x_1 && \text{" } H_2 \\ x_4 &= x_{4F} + x_{1F} - x_1 && \text{" } CO_2 \end{aligned}$$

und somit:

$$\frac{\partial x_2}{\partial x_1} = 1, \quad \frac{\partial x_3}{\partial x_1} = -1, \quad \frac{\partial x_4}{\partial x_1} = -1$$

also folgt:

$$r_c = k \cdot (x_1 + x_2 + \frac{x_3 + x_4}{K_p}) \quad (3.314-5)$$

Aus der letzten Gl. erkennt man sofort, daß r_c eine positiv-definite Konstante ist. Es ist also

$$r_c > 0 \quad (3.314-6)$$

Das letzte Ergebnis ist wichtig für den Fall der Verzerrungsfreiheit (vgl. Abschnitt 3.311). Danach soll gelten:

$$r_c^* \cdot r_T^* = 0 \quad (3.311-8)$$

Dies führt zwangsläufig zu der notwendigen Bedingung:

$$r_T^* = 0 \quad (3.314-7)$$

Anhand der Gl. (3.314-4) soll nun untersucht werden, ob für das betrachtete Beispiel die Verzerrungsfreiheit im Sinne des Abschnitts 3.311 eintreten kann. Es soll also die Existenz einer reellen Lösung der Gl. (3.314-7) untersucht werden.

Nach Einsetzen von r aus Gl. (3.314-1) in die Gl. (3.314-7) erhält man die Bedingung für die Verzerrungs-Freiheit:

$$\frac{k}{R \cdot T^2} \cdot E_A \cdot x_1^* \cdot x_2^* - \frac{E_A + (-\Delta H)}{K_p} \cdot x_3^* \cdot x_4^* = 0 \quad (3.314-8)$$

Aus der letzten Gleichung erkennt man sofort, daß wenn man die Konzentration derart variiert, daß

$$\frac{x_1^* \cdot x_2^*}{x_3^* \cdot x_4^*} = \frac{1 + (-\Delta H)/E_A}{K_p} \quad (3.314-9)$$

gilt, dann im Sinne des Abschnitts 3.311 die Verzerrungs-Freiheit eintritt. Die Gl. (3.314-9) ist in diesem Beispiel besonders wertvoll, weil daraus sofort aus der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches die Aktivierungs-Energie ermittelt werden kann ($-\Delta H$ und K_p sind bekannte Größe aus der Thermodynamik der Reaktion).

Man kann sich ferner leicht überzeugen, daß r_c gemäß Gl. (3.314-5) seinen maximalen Wert (da $K_p > 1$) bei $x_3 = x_4 = 0$ erreicht, also:

$$(r_c)_{\max} = k$$

und seinen minimalen Wert bei $x_1 = x_2 = 0$, also:

$$(r_c)_{\min} = k/K_p$$

also

$$k/K_p \leq r_c \leq k \quad (3.314-10)$$

Ähnlich findet man gemäß Gl. (3.314-4 u. 1), daß der maximale Wert von r_T bei $x_3 = x_4 = 0$ und $x_1 = x_2 = 0.5$ auftritt, also

$$(r_T)_{\max} = \frac{E_A \cdot k}{R \cdot T^2}, \text{ positiv ist,}$$

während der minimale Wert von r_T bei $x_1 = x_2 = 0$ und $x_3 = x_4 = 0.5$ auftritt, also

$$(r_T)_{\min} = - \frac{k}{4 \cdot R \cdot T^2} \cdot \frac{E_A + (-\Delta H)}{K_p}, \text{ negativ ist.}$$

Es gilt also

$$- \frac{k}{4 \cdot R \cdot T^2} \cdot \frac{E_A + (-\Delta H)}{K_p} \leq r_T \leq \frac{E_A k}{4 \cdot R \cdot T^2} \quad (3.314-11)$$

So findet man bei $T = 575^\circ\text{K}$ (dabei ist $k = 4.2 \left[\text{mol} \cdot \text{lit}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \right]$ und $K_p = 38.1$) :

$$0.11 \leq r_c \leq 4.2$$

$$-5.7 \cdot 10^{-7} \leq r_T \leq 5.93 \cdot 10^{-3}$$

Damit ist ersichtlich, daß der Parameter r_T um 3 Größenordnungen kleiner als r_c ist. Berücksichtigt man nun, daß $H \approx 10^3$, sieht man, daß $H \cdot r_T$ von der selben Größenordnung wie r_c ist. Man erkennt daraus, warum in der Formel $H \cdot r_T$ immer neben r_c auftritt.

Hier soll noch erwähnt werden, daß falls das System im Gleichgewicht ist, d.h. $r = 0$, r_c und r_T ungleich Null sind:

$$r_c = k \cdot \left(x_1 + x_2 + \frac{x_3 + x_4}{K_p} \right)$$

$$r_T = - \frac{k \cdot (-\Delta H)}{K_p \cdot R \cdot T^2} \cdot x_3 \cdot x_4, \text{ negativ.}$$

Außerdem, da $r_c / H \cdot r_T < 0$, existiert in diesem Fall ω_0 nicht.

Wählt man daher ein Eingangsgemisch mit folgender Zusammensetzung:

$$x_{\text{CO}} = 0.1, x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1, x_{\text{H}_2} = 0.4, x_{\text{CO}_2} = 0.4,$$

das in der Nähe des Gleichgewichts bei 300°C (was einer repräsentativen Reaktortemperatur entspricht) liegt, stellt man fest, daß:

$r_c = 0.865$, $r_T = -1.179 \cdot 10^{-4}$, negativ; somit existiert ω_0 nicht, es ist $\omega_0^2 = -0.693 \cdot 10^{-4}$. In diesem Fall findet man ferner:

$$\sigma_T = 1.617 \cdot 10^3, H = 1.096 \cdot 10^3.$$

Nimmt man dagegen eine andere Zusammensetzung, z.B.:

$$x_{\text{CO}} = 0.05, x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10, x_{\text{H}_2} = 0.15, x_{\text{CO}_2} = 0.15, x_{\text{N}_2} = 0.55,$$

d.h. eine Zusammensetzung, die wenig vom Gleichgewicht abweicht, findet man:

$$\sigma_T = 1.814 \cdot 10^3, \quad H = 1.229 \cdot 10^3, \quad r_c = 0.6739, \quad r_T = 0.683 \cdot 10^{-4}.$$

Dabei ist $H \cdot r_T / r_c = 1.244 \cdot 10^{-1}$ und liegt innerhalb der Schranke $(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \frac{\lambda_2}{\lambda_1})$, d.h. $(5.51 \cdot 10^{-2}, 1.815 \cdot 10^3)$; ω_0 muß somit existieren. Tatsächlich ist

$$\omega_0 = 0.557 \cdot 10^{-2} \text{ [sec}^{-1}\text{]}$$

entsprechend einer Frequenz $N_0 = \omega_0 \cdot 3600 / 2\pi = 3.19 \text{ [Zyklen/Stunde]}$

Wählt man eine andere Zusammensetzung, z.B.:

$$x_{CO} = 0.30, \quad x_{H_2O} = 0.40, \quad x_{H_2} = 0., \quad x_{CO_2} = 0., \quad x_{N_2} = 0.30,$$

die weit vom Gleichgewicht entfernt liegt findet man:

$$\sigma_T = 1.866 \cdot 10^3, \quad H = 1.265 \cdot 10^3, \quad r_c = 2.988, \quad r_T = 2.886 \cdot 10^{-3}.$$

Dabei ist $H \cdot r_T / r_c = 12.2$, was ebenfalls innerhalb der Schranke $(\lambda_1/\lambda_2, \lambda_2/\lambda_1)$ oder $(5.36 \cdot 10^{-2}, 1.867 \cdot 10^3)$ liegt; also existiert ω_0 und beträgt:

$$\omega_0 = 0.0763 \text{ [sec}^{-1}\text{]}$$

oder $N_0 = \omega_0 \cdot 3600 / 2\pi = 43.7 \text{ [Zyklen/Stunde]}.$

Aus diesen arithmetischen Beispielen hat man ein Bild über den Wertbereich der Systemparameter gewonnen.

Für die letzteren Konzentrations- und Temperatur-Bedingungen wurde numerisch die analytische Lösung mit der Annahme flacher Profilen ermittelt, d.h. es wurde angenommen, daß entlang des Reaktors die Eintritts-Gaszusammensetzung und -Temperatur herrscht. Die Rechnung wurde mit dem Rechenprogramm FRQGFLAT [27] durchgeführt und die Ergebnisse sind in Form von Ortskurven und Bode-Diagrammen im Institut für Technische Chemie I, Erlangen, deponiert (vgl. [29]). Charakteristisch für die Lösung ist, daß die Übertragungsfunktionen entlang der ω - oder x -Koordinate oszillieren, ein Verhalten, das charakteristisch für alle Systeme mit verteilten Parametern ist. Im nächsten Abschnitt 3.315 wird eine Erklärung dafür abgegeben. Wie nachträglich festgestellt wurde, ist die Form der Lösung sehr ähnlich mit der Lösung, welche man bekommt, wenn man die Dgl.(3.3-7) samt der Anfangs-

bedingung Gl.(3.3-8) numerisch integriert, wie dies im Abschnitt 3.321 geschieht. Bezüglich des Einflusses der Reaktionskinetik auf die Übertragungs-Matrix des Systems sei deshalb auf den Abschnitt 3.321 verwiesen, wo die Lösung eingehend diskutiert wird.

3.315 Das Auftreten des oszillatorischen Verhaltens der Übertragungs-Matrix entlang der ω - oder x - Koordinate

Die Übertragungs-Matrix $\underline{G}(\omega, x)$ ergibt sich aus der Gl.(3.2-7), wenn man $s = \omega \cdot j$ setzt, und lautet:

$$\underline{G}(\omega j, x) = \frac{\underline{D}_1(\omega j)}{m_1(\omega j) - m_2(\omega j)} \cdot e^{m_1(\omega j) \cdot x} - \frac{\underline{D}_2(\omega j)}{m_1(\omega j) - m_2(\omega j)} \cdot e^{m_2(\omega j) \cdot x}$$

(3.315-1)

d.h. die Matrix $\underline{G}(\omega j, x)$ läßt sich als die lineare Kombination der zwei komplexen i.A. Eigenfunktionen $\exp[m_1(\omega j) \cdot x]$ und $\exp[m_2(\omega j) \cdot x]$ im komplexen Raum auffassen .

Nun haben die Eigenwerte m_1 und m_2 folgende Form(vgl. Gl. (3.2-9), wobei $s = \omega j$):

$$m_1(\omega j) = \frac{1}{2} \cdot \left[\mu \cdot (-r_c + H \cdot r_T) - (\lambda_1 + \lambda_2) \cdot \omega j + \sqrt{\Delta(\omega j)} \right] \quad (3.315-2)$$

$$m_2(\omega j) = \frac{1}{2} \cdot \left[\mu \cdot (-r_c + H \cdot r_T) - (\lambda_1 + \lambda_2) \cdot \omega j + \sqrt{\Delta(\omega j)} \right] \quad (3.315-3)$$

wobei $\Delta(\omega j)$ die Diskriminante der charakteristischen Gleichung (3.2-9) ist. Man kann nun die Eigenwerte schreiben als :

$$m_1 = \rho_1 - j \cdot \Omega_1 \quad (3.315-4)$$

$$m_2 = \rho_2 - j \cdot \Omega_2 \quad (3.315-5)$$

Dabei sind die zwei Eigenfrequenzen Ω_1 und Ω_2 i.A. implizite Funktionen der Systemparameter σ_c , σ_T , μ , r_c , $H \cdot r_T$ und der Frequenz ω .

Somit oszillieren beide Eigenfunktionen $\exp[m_1(\omega_j) \cdot x]$ und $\exp[m_2(\omega_j) \cdot x]$ harmonisch entlang der ω - oder x -Koordinate mit zwei verschiedenen Eigenfrequenzen. Die Ortskurven der Übertragungsfunktionen haben also als lineare Kombination dieser Eigenfunktionen die Form von Spiralen.

Im Anhang 3A6 wird gezeigt, daß die Amplituden-Modulation und die Phasen-Verschiebung ein periodisches Verhalten entlang der x -Koordinate (bei einem konstanten ω -Wert) und entlang der ω -Koordinate (bei einem konstanten x -Wert) aufweisen, wobei die Periode variable ist. Es ist nicht möglich eine geschlossene Lösung für die Periode dieses Oszillierens zu finden, man kann nur die Ergebnisse interpretieren. Diese Periode enthält allerdings Information über die Kinetik, leider in impliziter Form. Man kann diese Information nur durch die numerische Lösung der entsprechenden transzendenten Gleichung ausnutzen.

Schließlich seien noch einige Aussagen für den Fall, daß die Funktion $\sqrt{\Delta(\omega_j)}$ rationale ist, gemacht:

Bei $\omega = \omega_0$ ist bekanntlich m_2^0 reell, also

$$\Omega_2^0 = 0$$

In diesem Fall ist nur die Eigenfunktion $\exp[m_1^0(\omega_0) \cdot x]$ oszillierend, die Übertragungs-Matrix $\underline{G}^0(\omega_0, x)$ dagegen ist die lineare Kombination einer aperiodischen Eigenfunktion $\exp[m_2^0(\omega_0) \cdot x]$ mit einer harmonischen Eigenfunktion $\exp[m_1^0(\omega_0) \cdot x]$. Die Übertragungsfunktionen haben wiederum die Form von Spiralen, wobei die Eigenfrequenz Ω_1^0 gleich

$$\Omega_1^0 = (\lambda_1 + \lambda_2) \cdot \omega_0$$

ist, d.h. unabhängig von den reaktionskinetischen Parametern.

Bei einem verzerrungsfreien System findet man für die zwei Eigenfrequenzen Ω_1^* und Ω_2^* :

$$\Omega_1^* = \lambda_1 \cdot \omega$$

$$\Omega_2^* = \lambda_2 \cdot \omega$$

d.h. auch in diesem Fall sind die Eigenfrequenzen unabhängig von den reaktionskinetischen Parametern.

3.32 Die Übertragungs-Matrix im Falle allgemeiner Profile

Im Abschnitt 3.3 wurde gezeigt, daß die Bestimmung der Übertragungs-Matrix $\underline{G}(\omega_j, x)$ auf folgende Anfangswert-Aufgabe zurückzuführen sei (vgl. Gl.(3.3-7 u. 8)) :

$$\frac{d\underline{G}}{dx} - \underline{D} \cdot \underline{G} = \underline{0} \quad (3.32-1)$$

$$\underline{G}(\omega_j, 0) = \underline{I} \quad (3.32-2)$$

wobei die nicht konstante Matrix $\underline{D}(\omega_j, x)$ lautet (vgl. Gl. (3.1-4)) :

$$\underline{D}(\omega_j, x) = \begin{bmatrix} -\lambda_1 \omega_j & -\mu \cdot r_T \\ \mu \cdot H \cdot r_c & -\lambda_2 \omega_j + \mu \cdot H \cdot r_T \end{bmatrix} \quad (3.32-3)$$

Wir haben angenommen, daß μ , H , σ_c , σ_T entlang der x -Koordinate konstant sind. Dagegen sind die zwei kinetische Parameter r_c und r_T entlang der x -Koordinate variable; r_c und r_T sind als Funktionen der stationären Profile $c_s(x)$, $T_s(x)$ i.A. implizite Funktionen von x . Die stationären Konzentrations- und Temperatur-Profile lassen sich aus den stationären Material- und Energie-Bilanzen ermitteln (vgl. dazu Gl.(2.4-1,2,3)) :

$$\frac{dc_s}{dx} = -\mu \cdot r_s \quad (3.32-4)$$

$$\frac{dT_s}{dx} = \mu \cdot H \cdot r_s \quad (3.32-5)$$

Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit r_s i.A. stark nicht-linear von der Temperatur und Konzentration abhängig. Die Gl. (3.32-4 u. 5) können deshalb nicht geschlossen integriert, sondern nur numerisch gelöst werden. Die Anfangswert-Aufgabe Gl. (3.32-1.2.3) wird somit samt Gl.(3.32-4,5) simultan numerisch gelöst. Da die Matrix $\underline{G}$ eine 2x2 Matrix ist, liefert diese Anfangswert-Aufgabe komponentenweise geschrieben ein System von 4 Dgln. 1.Ordnung. Die Integration des so erhaltenen Systems von Dgln. kann sehr leicht durch Anwendung von Standard-Integrations-Routinen (z.B. Runge-Kutta-Merson) erfolgen. Allerdings handelt es sich bei den Elementen der Matrix $\underline{G}$ um komplexe Funktionen von x und die Integration verläuft, wie die Rechnung auf eine Rechenanlage CDC 3300 zeigt, sehr langsam. Eine erhebliche Beschleunigung der Integration auf der selben Rechenanlage konnte folgendermaßen erreicht werden:

Die Matrix $\underline{G}$ wurde in ihren reellen und imaginären Teil zerlegt. Damit verdoppelt sich zwar die Anzahl der Dgln., doch bleibt die erforderliche Rechenzeit zur Integration der nunmehr reellen Dgln. erheblich kürzer im Vergleich zur Integration der ursprünglichen komplexen Dgln.*

3.321 Die Übertragungs-Matrix für den Fall der CO-Konvertierung am Tieftemperaturkontakt G-66B von Girdler

Geht man, wie im Abschnitt 3.314 von folgender Eintrittszusammensetzung :

$$x_{CO} = 0.3, x_{H_2O} = 0.4, x_{H_2} = 0., x_{CO_2} = 0., x_{N_2} = 0.3$$

* Die Rechenprogramme zur Integration der Anfangswert-Aufgabe Gl.(3.32-1,2,3,4,5) sind unter der Bezeichnung FRQGINTE (vgl. [27]) am Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen deponiert worden.

und von folgender Eintrittstemperatur:

200 °C

aus ,werden zunächst die stationäre Konzentrations- und Temperatur-Profile ermittelt. Diese Profile dienen als Grundlage zur Bestimmung der kinetischen Parametern r_c , r_T und werden, da sie häufig bei der numerischen Integration benutzt werden, auf Band gespeichert (vgl. [27]).

Um die Frage des Einflusses der Variation von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor auf die Form der Lösung zu studieren, werden k_o und E_A jeweils auf 3 Niveaus variiert:

$$k_o : 10^2 , 10^4 , 10^7 \quad [\text{mol} \cdot \text{lit}^{-1} \text{ sec}^{-1}]$$

$$E_A : 3.7 \cdot 10^3 , 7.4 \cdot 10^3 , 15 \cdot 10^3 \quad [\text{cal/mol}]$$

Von den insgesamt $1+2^3 = 9$ möglichen Kombinationen dieser Parameter ergibt sich ,daß nur die Kombinationen:

	k_o	E_A
1. Niveau	10^2	$3.7 \cdot 10^3$
2. "	10^4	$7.4 \cdot 10^3$
3. "	10^7	$15 \cdot 10^3$

relevant sind. Die anderen 6 Kombinationen führen entweder zu sehr kleinen oder zu sehr großen Werten der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante k ; dies entspricht in einem Fall einer extrem langsamen und im anderen Fall einer extrem schnellen Reaktion. Beide Fälle sind hier uninteressant, außerdem liefern beide Fälle flache Profile und man kann die Lösung nach Abschnitt 3.31 analytisch ermitteln, falls dies erwünscht ist.

Die Daten auf dem 1.Niveau entsprechen etwa den Angaben von Girdler.

In den nachfolgenden Abbildungen 3.321-1 bis 16 ist die Lösung für die Parameterdaten auf dem 1.Niveau zusammengefaßt.* Es werden zunächst die stationären Konzentrations- und Temperatur-Profile und dann die Frequenzgänge in Form von Ortskurven und Bode-Diagrammen angegeben. Zusätzlich ist in der Abb.3.321-10 die Phasenverschiebung φ_{cc} vs. $\log \omega$ bei 4 verschiedenen Werten der modifizierten Verweilzeit $\mu \cdot x$, nämlich $\mu \cdot x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ sec, aufgetragen. In der Abb. 3.321-12 ist außerdem die Funktion φ_{Tc} vs. ω dargestellt und man kann sehen, daß bei hohen Frequenzen, z.B. $\omega > 0.1$ Hz die Phasenverschiebung φ_{Tc} um die asymptotische Gerade ($\omega \longrightarrow \infty$) oszilliert.

Ein Vergleich dieser integrierten Frequenzgängen mit der Lösung bei flacher Profilen (vgl. Abschnitt 3.314) hat gezeigt, daß die Lösung in beiden Fällen von der gleichen Form ist und das gleiche oszillatorische Verhalten zeigt. Die numerisch integrierte Kurven weichen i.A. wenig von den Kurven bei Voraussetzung von flachen Profilen ab, jedoch um so stärker je krummer die Profile sind. Ferner zeigt Abb.3.321-10 das Fokussieren der Phasen-Verschiebung φ_{cc} bei ω_0 . Schließlich erkennt man aus den Ortskurven der Übertragungs-Funktionen, daß erst bei kleinen Frequenzen ($\omega < 10^{-2}$ Hz = 36 Zyklen/Stunde) der Einfluß der Kinetik ins Gewicht kommt.

Bei größeren Frequenzen (schon ab 0.01 Hz = 36 Zyklen/Stunde) streben alle Ortskurve zu einem Kreis um den Nullpunkt, der die asymptotische Lösung bei $\omega \longrightarrow \infty$ darstellt. Man stellt leicht fest, daß der Radius des asymptotischen Kreises von g_{Tc} und g_{cT} , und somit auch die asymptotische Werte für A_{Tc} und A_{cT} , gegen Null streben; bei hohen Frequenzen laufen also die Übertragungsfunktionen g_{Tc} und g_{cT} zum Nullpunkt. Der Radius des asymptotischen Kreises von g_{cc}

* Die Lösung auf die restlichen zwei Niveaus (vgl. [29]) ist am Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen deponiert worden.

und g_{TT} ist dagegen ungleich Null und, wie die Rechnung zeigt, verschieden, je nach der Parameter-Kombination von k_0 und E_A , von einem Niveau zum anderen.

Offenbar ist A_{cc}^∞ bzw. A_{TT}^∞ keine Funktion der Frequenz ω . Dabei sind φ_{cc}^∞ und φ_{TT}^∞ Funktionen von ω und, wie die Rechnung zeigt, fallen sie bei allen 3 Niveaus zusammen. Somit sind φ_{cc}^∞ und φ_{TT}^∞ keine Funktion der reaktionskinetischen Parameter. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit dem Ergebnis im Abschnitt 3.312, wo die asymptotische Lösung im Falle flacher Profile behandelt wurde. Dabei hatte sich ergeben, daß die Amplituden-Modulation für hohe Frequenzen stets frequenzunabhängig und die Phasen-Verschiebung stets reaktionskinetik-unabhängig ist. Die asymptotische Lösung von g_{cc} und g_{TT} bei hohen Frequenzen besitzt demnach eine zentrale Stellung und deren Bedeutung wird im Kap. 5 erläutert. Die asymptotische Lösung bei hohen Frequenzen für das cc- und TT-Signal stellt ein von der Reaktion gedämpftes Signal dar, dessen Phase nur von der Hydrodynamik bestimmt ist.

Ein Vergleich zwischen der asymptotischen Lösungen bei $\omega \rightarrow 0$ und $\omega \rightarrow \infty$ ist ebenfalls von Interesse. Dabei stellt sich heraus, daß je nach dem Parameter-Niveau beide Fälle auftreten können, nämlich

$$\begin{aligned} & A_{cc}^0 > A_{cc}^\infty \\ \text{oder} \quad & A_{cc}^0 < A_{cc}^\infty \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned} & A_{TT}^0 > A_{TT}^\infty \\ \text{oder} \quad & A_{TT}^0 < A_{TT}^\infty \end{aligned}$$

wobei man keinen eindeutigen Trend feststellen kann. Demgegenüber gilt stets:

$$\begin{aligned} A_{Tc}^0 > A_{Tc}^\infty &= 0 ! \\ A_{cT}^0 < A_{cT}^\infty &= 0 ! \end{aligned}$$

In den nachfolgenden Tabellen 3.321-1,2,3,4 sind die Merkmale der numerischen Lösung bei den drei Parameter-Niveaus zusammengefaßt. Als Wert von $\mu \cdot x$ ist dabei 0.2 sec gewählt worden, was einer realistischen Verweilzeit $\tau_0 = 0.2$ sec entspricht.

Tab. 3.321-1

Übertragungsfunktion E_{cc}

k_0 , E_A	A_{cc}	φ_{cc}
Niveau = 1	$A_{cc}^0 < A_{cc}^\infty$ Keine Zwischen-Resonanz (Maximum)	Charakteristische Frequenz ω_0 existiert. Die Kurven $\varphi_{cc}(\omega)$ bei $\mu \cdot x = \text{konst.}$ fokussieren um ω_0 . Zwischenresonanz (Maximum) bei $\omega = 5.7 \cdot 10^{-3}$ Hz.
Niveau = 2	$A_{cc}^0 > A_{cc}^\infty$ Starke Dämpfung! Zwischen-Resonanz (Maximum) bei $\omega = 10^{-2}$ Hz .	ω_0 existiert nicht. Die Kurve $\varphi_{cc}(\omega)$ fällt monoton von Null zu negativen Werten ab.
Niveau = 3	$A_{cc}^0 > A_{cc}^\infty$ Starke Dämpfung! Zwischen-Resonanz (Maximum) bei $\omega = 10^{-2}$ Hz.	ω_0 existiert nicht. Die Kurve $\varphi_{cc}(\omega)$ fällt monoton von Null zu negativen Werten ab.

Tab. 3.321-2

Übertragungsfunktion E_{Tc}

k_O, E_A	A_{Tc}	φ_{Tc}
Niveau = 1	$A_{Tc}^0 = 7.1 \cdot 10^2$ $A_{Tc}^\infty = 0$ Keine Resonanz	Die Kurve $\varphi_{Tc}(\omega)$ fällt monoton von Null zu negativen Werten ab.
Niveau = 2	$A_{Tc}^0 = 1.4 \cdot 10^3$ $A_{Tc}^\infty = 0$ Zwischen-Resonanz (Maximum) bei $\omega = 1.25 \cdot 10^{-2}$ Hz .	Die Kurve $\varphi_{Tc}(\omega)$ fällt monoton von Null zu negativen Werten ab.
Niveau = 3	$A_{Tc}^0 = 1.9 \cdot 10^3$ $A_{Tc}^\infty = 0$ Zwischen-Resonanz (Maximum) bei $\omega = 10^{-2}$ Hz	Die Kurve $\varphi_{Tc}(\omega)$ fällt monoton von Null zu negativen Werten ab.

Tab. 3.321-3

Übertragungsfunktion G_{CT}

k_0, E_A	A_{CT}	φ_{CT}
Niveau = 1	$A_{CT}^0 = 5 \cdot 10^{-4}$ $A_{CT}^\infty = 0$ Keine Zwischen-Resonanz	Die Kurve $\varphi_{CT}(\omega)$ fällt monoton von Null zu negativen Werten ab.
Niveau = 2	$A_{CT}^0 = 10^{-4}$ $A_{CT}^\infty = 0$ Zwischen-Resonanz (Maximum) bei $\omega = 1,8 \cdot 10^{-2}$ Hz	Die Kurve $\varphi_{CT}(\omega)$ fällt monoton von Null zu negativen Werten ab.
Niveau = 3	$A_{CT}^0 = 10^{-3}$ $A_{CT}^\infty = 0$ Zwischen-Resonanz (Maximum) bei $\omega = 6,3 \cdot 10^{-2}$ Hz	Die Kurve $\varphi_{CT}(\omega)$ fällt monoton von Null zu negativen Werten ab.

Tab. 3.321-4

Übertragungsfunktion E_{TT}

k_O, E_A	A_{TT}	φ_{TT}
Niveau = 1	$A_{TT}^0 < A_{TT}^\infty$ Keine Zwischen- Resonanz.	Die Kurve $\varphi_{TT}(\omega)$ fällt monoton von Null zu negativen Werten ab.
Niveau = 2	$A_{TT}^0 < A_{TT}^\infty$ Geringe Zwischen- Resonanz (Maximum) bei $\omega = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$	Die Kurve $\varphi_{TT}(\omega)$ fällt monoton von Null zu negativen Werten ab.
Niveau = 3	$A_{TT}^0 > A_{TT}^\infty$ Zwischen-Resonanz (Maximum) bei $\omega = 6.3 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$	Die Kurve $\varphi_{TT}(\omega)$ fällt monoton von Null zu nega- tiven Werten ab.

In den nachfolgenden Abbildungen wird neben der Übertragungs-Matrix $\underline{G}$ auch folgende lineare Kombination der Übertragungsfunktionen dargestellt:

$$(\Delta r)_c = r_c \cdot g_{cc} + r_T \cdot g_{Tc}$$

bzw.

$$(\Delta r)_T = r_c \cdot g_{cT} + r_T \cdot g_{TT}$$

Δr stellt die Übertragungsfunktion des linearisierten Reaktionsterms dar. Sinngemäß werden mit A_{Rc} und φ_{Rc} bzw. A_{RT} und φ_{RT} die Amplituden-Modulation und Phasenverschiebung von Δr dargestellt.

Aus der Abb. 3.321-10 erkennt man außerdem, daß die Funktion $\varphi_{cc}(\omega)$ bei kleinen Werten von μ sehr klein ist (es ist $0.01 \text{ rad} = 0.57 \text{ grd}$) und sich wenig vom Null unterscheidet. Erst bei höheren Werten der modifizierten Verweilzeit μ erreicht man eine größere Phasenverschiebung, womit auch das Fokussieren der Funktion φ_{cc} bei ω_0 erst recht meßbar werden kann.

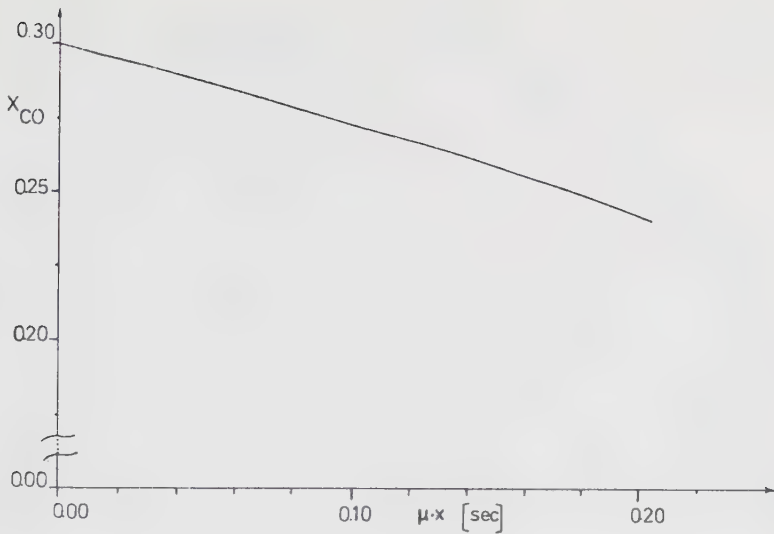


Abb. 3.321-1 Stationäres Ausgangs-Konzentrations-Profil .

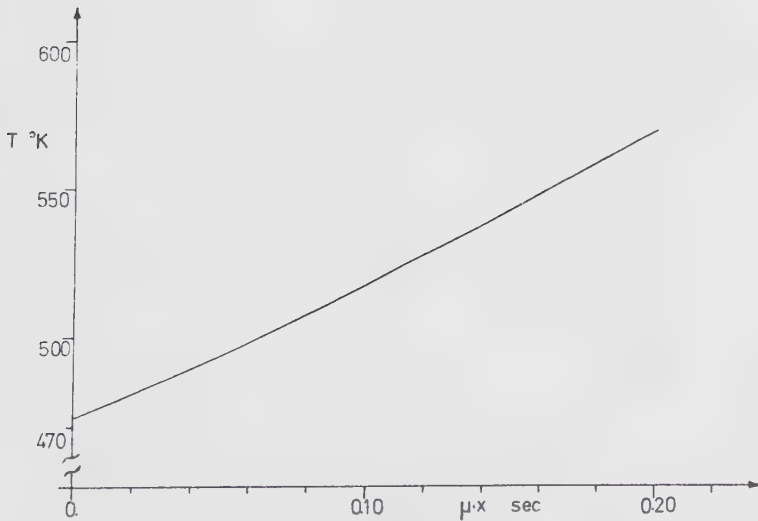


Abb. 3.321-2 Stationäres Ausgangs-Temperatur-Profil .

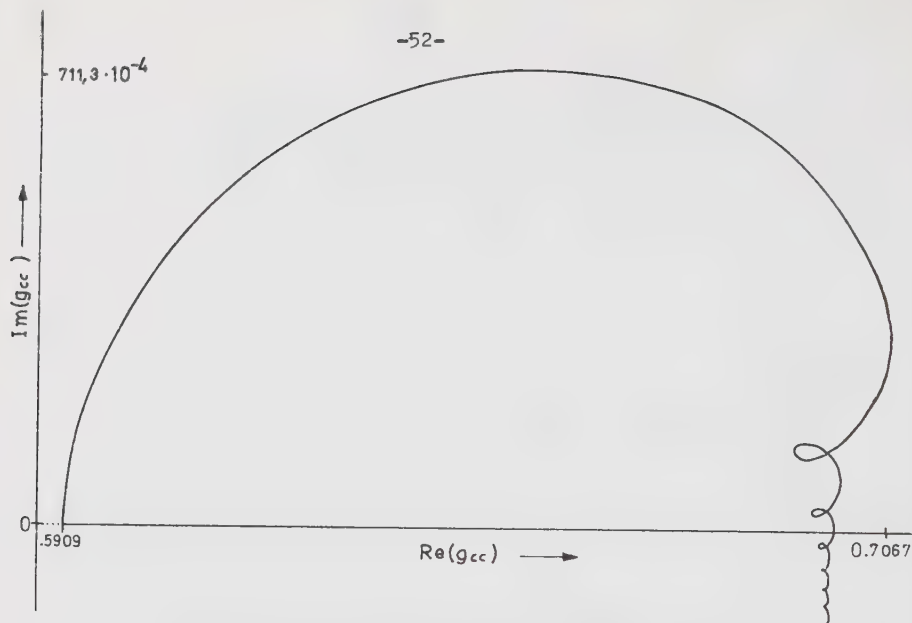


Abb. 3.321-3 Ortskurve der Übertragungsfunktion g_{cc} .

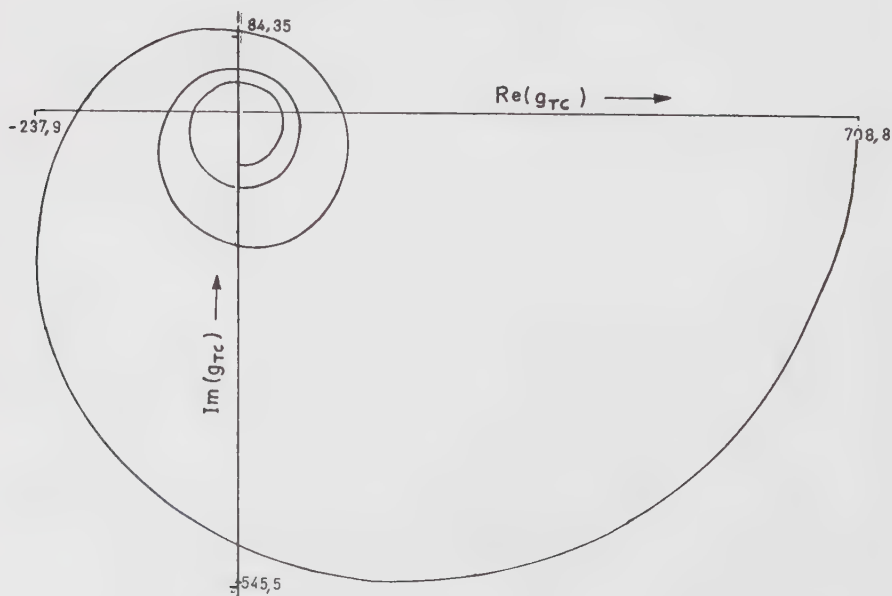


Abb. 3.321-4 Ortskurve der Übertragungsfunktion g_{Tc} .

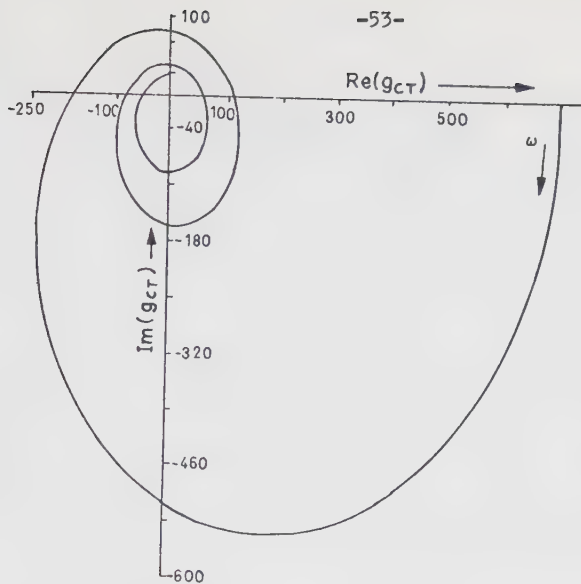


Abb. 3.321-5 Ortskurve der Übertragungsfunktion g_{CT} .

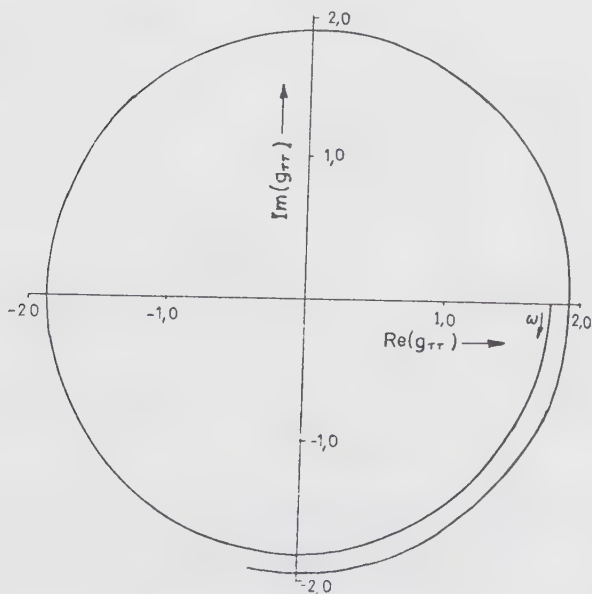


Abb. 3.321-6 Ortskurve der Übertragungsfunktion g_{TT} .

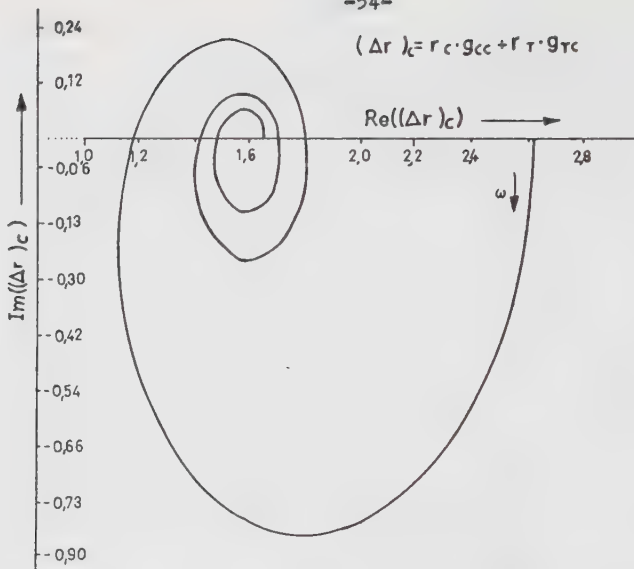


Abb. 3.321-7 Ortskurve der Übertragungsfunktion $(\Delta r)_c$.

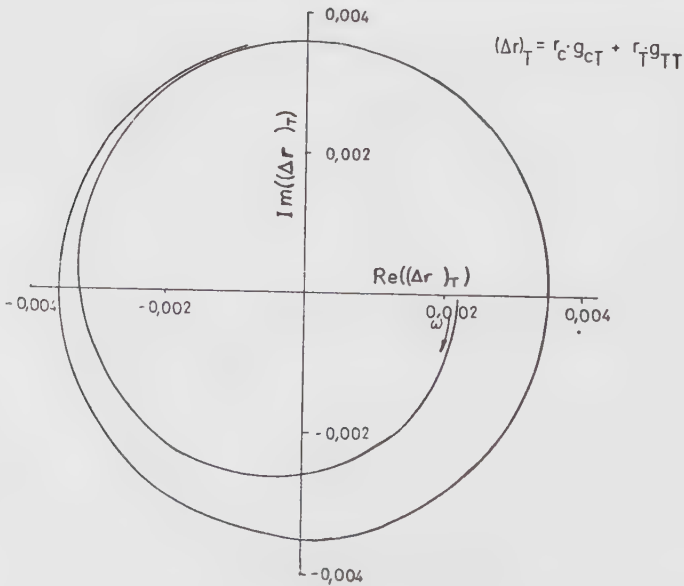


Abb. 3.321-8 Ortskurve der Übertragungsfunktion $(\Delta r)_T$.

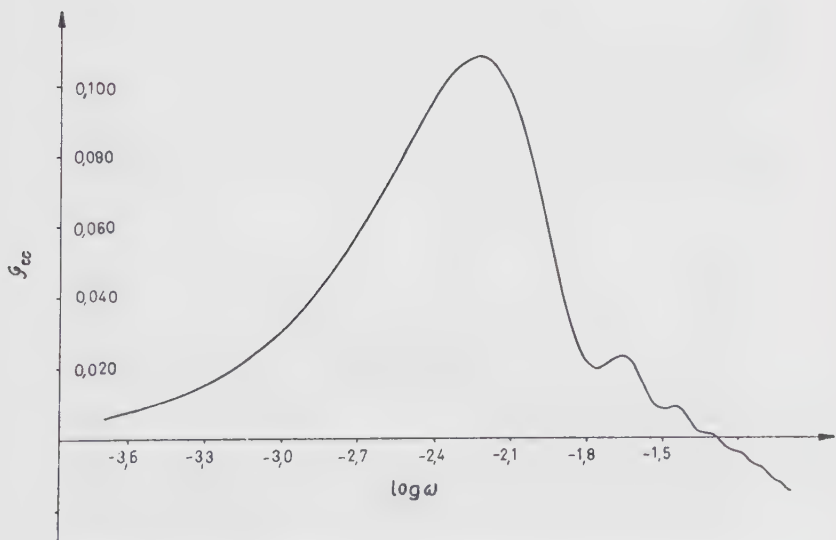
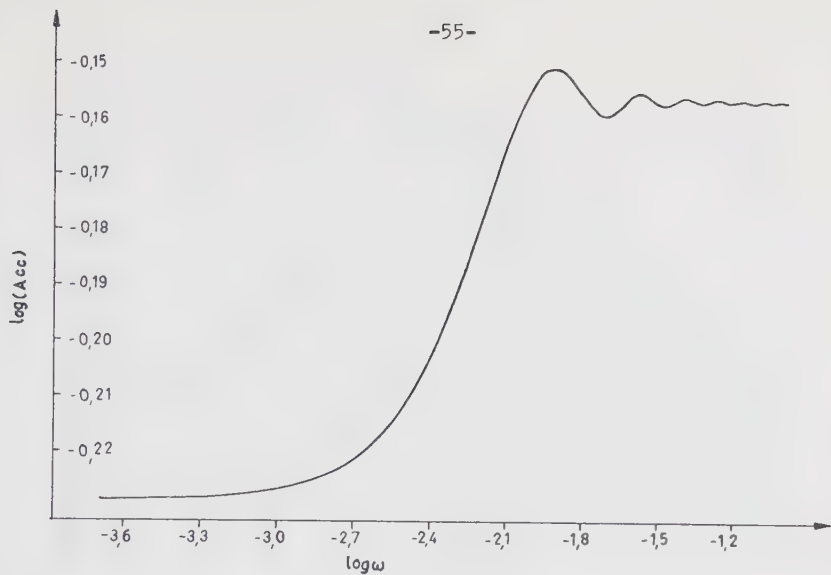


Abb. 3.321-9 Bode-Diagramm der Übertragungsfunktion ε_{cc} .

Oben: Amplituden-Modulation

Unten: Phasen-Verschiebung .

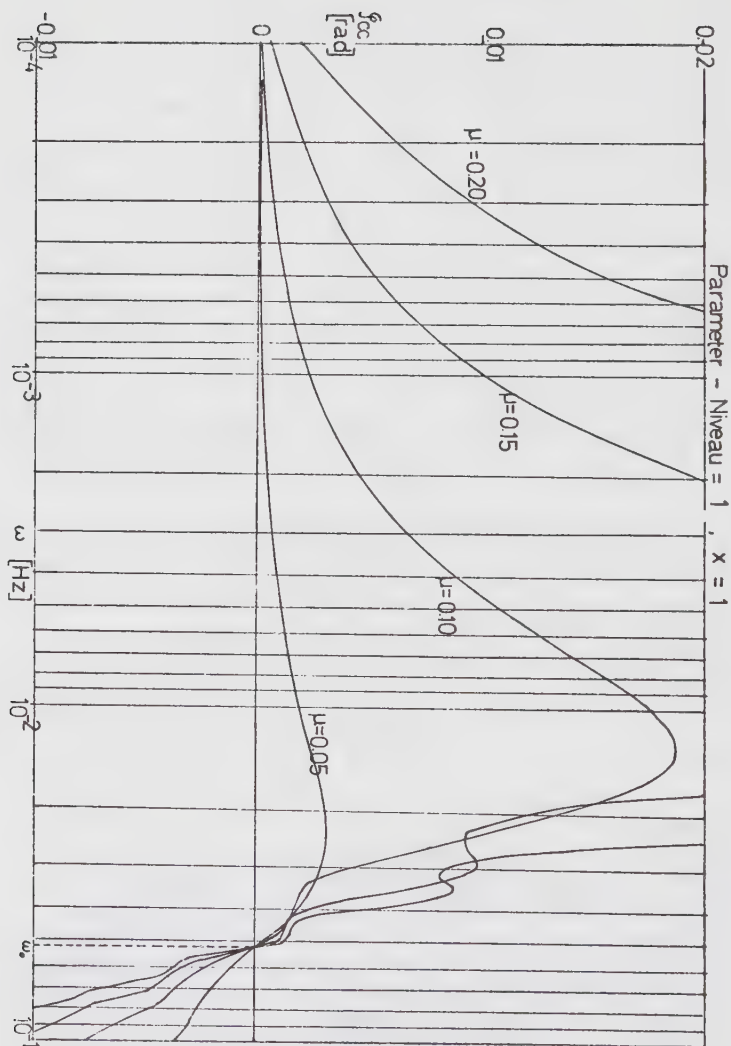
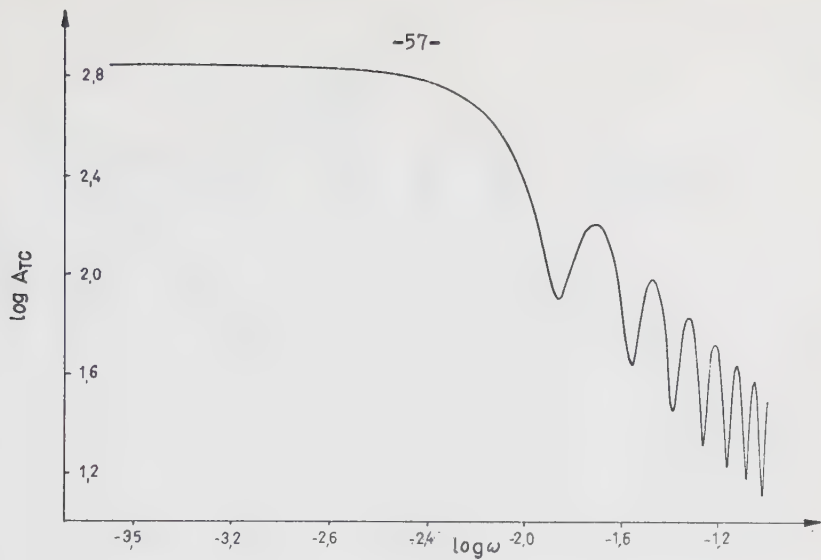


Abb. 3.321-10 Bode Diagramm von φ_{cc} bei verschiedenen Werten der modifizierten Verweilzeit $\mu \cdot x$. Klar ist das Fokussieren der Kurven bei ω_0 .

-57-



$\mathcal{G}_{TC} \rightarrow$

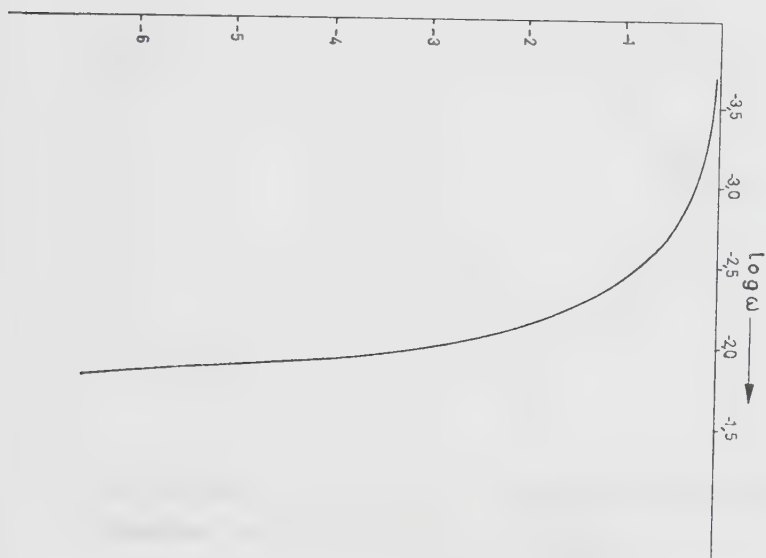


Abb. 3.321-11 Bode-Diagramm der Übertragungsfunktion $\mathcal{G}_{TC}$.

Oben: Amplituden-Modulation

Unten: Phasen-Verschiebung .

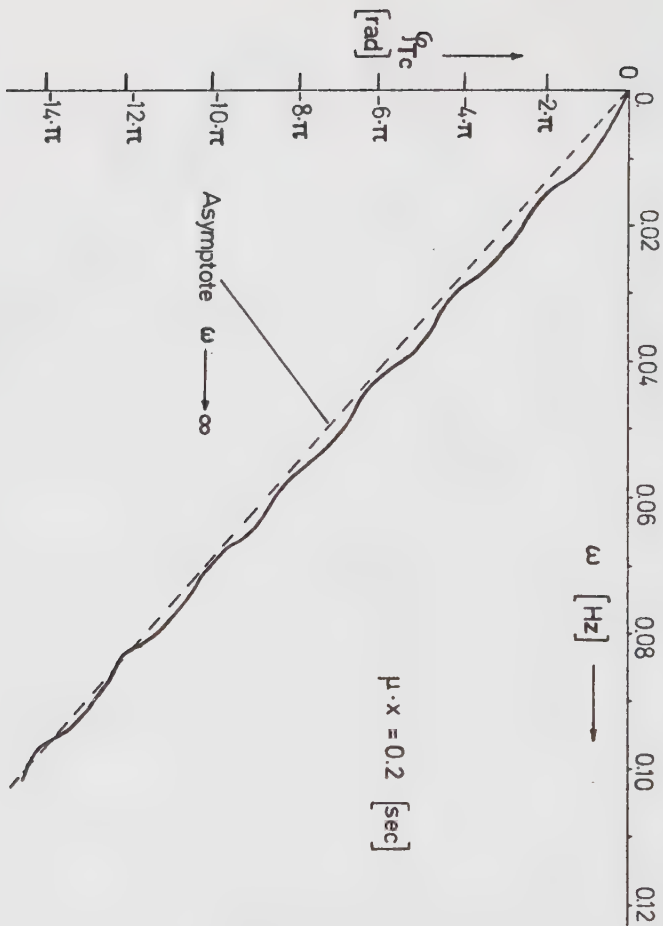


Abb. 3.321-12 Die Funktion φ_{Tc} vs. ω . Klar ist das Oszillieren um die Asymptote bei Frequenzen oberhalb 0.1 Hz.

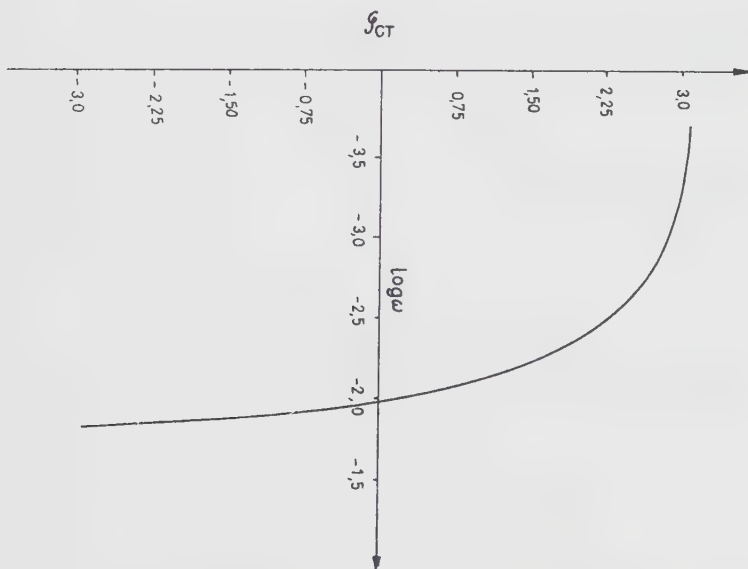
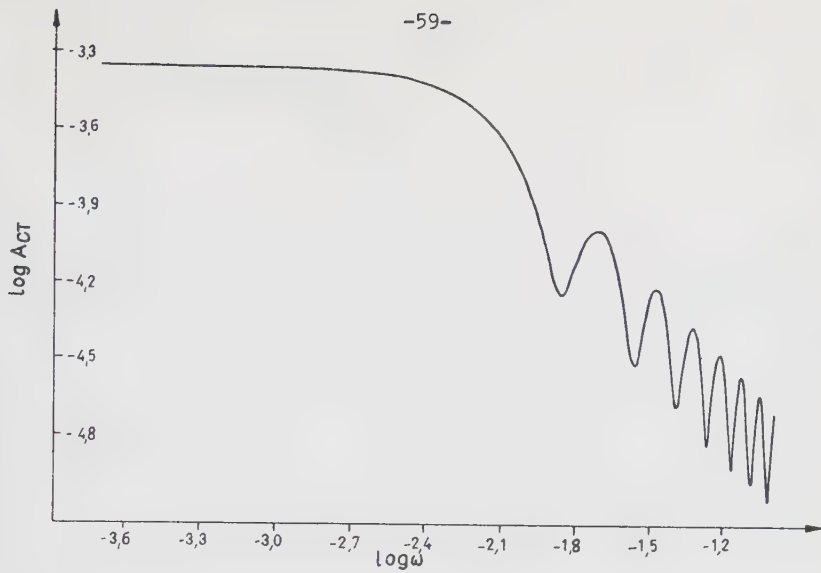


Abb. 3.321-13 Bode-Diagramm der Übertragungsfunktion G_{CT} .
 Oben: Amplituden-Modulation
 Unten: Phasen-Verschiebung .

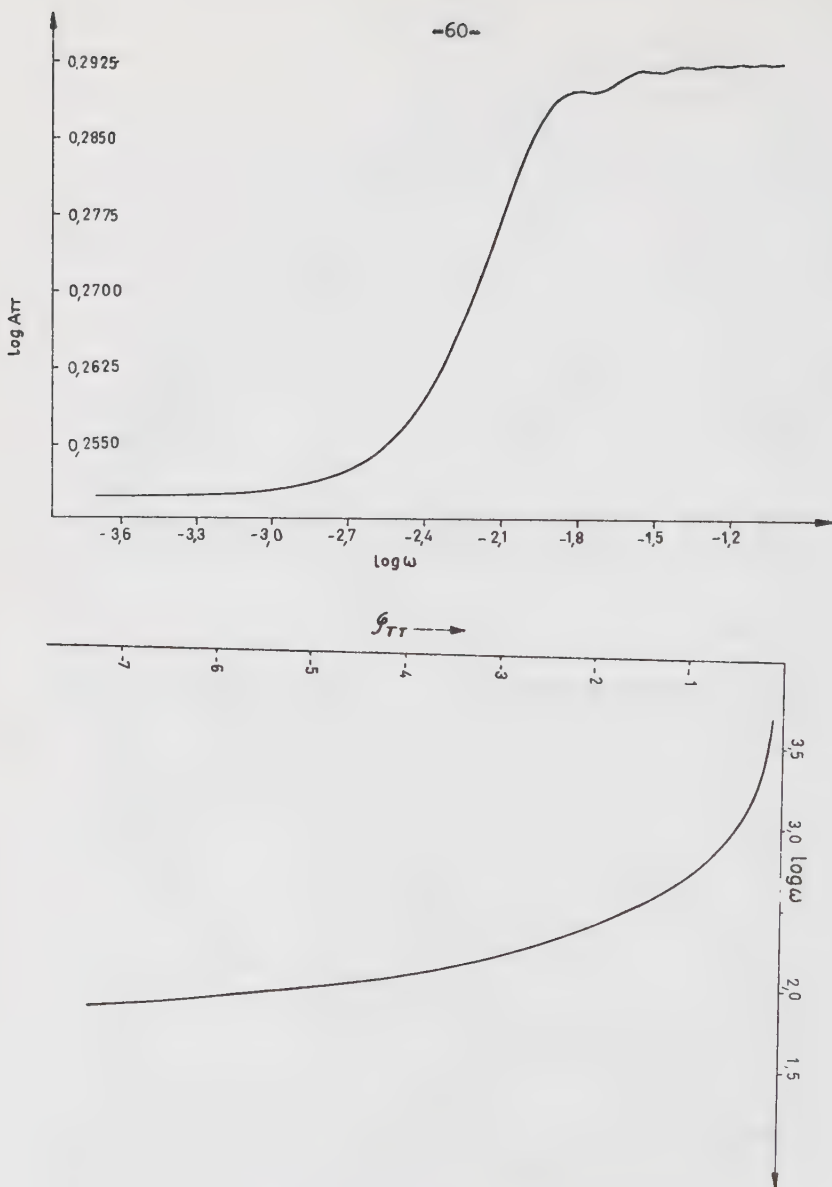


Abb. 3.321-14 Bode-Diagramm der Übertragungsfunktion G_{TT} .
 Oben: Amplituden-Modulation
 Unten: Phasen-Verschiebung .

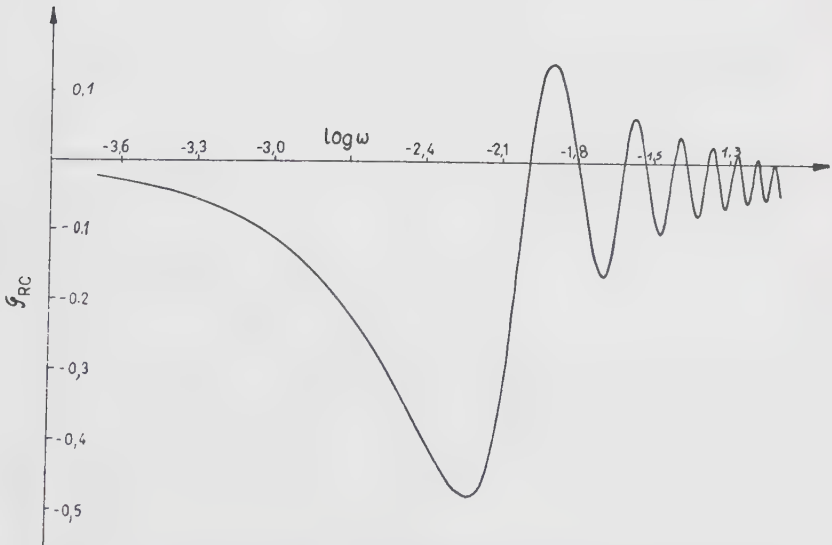
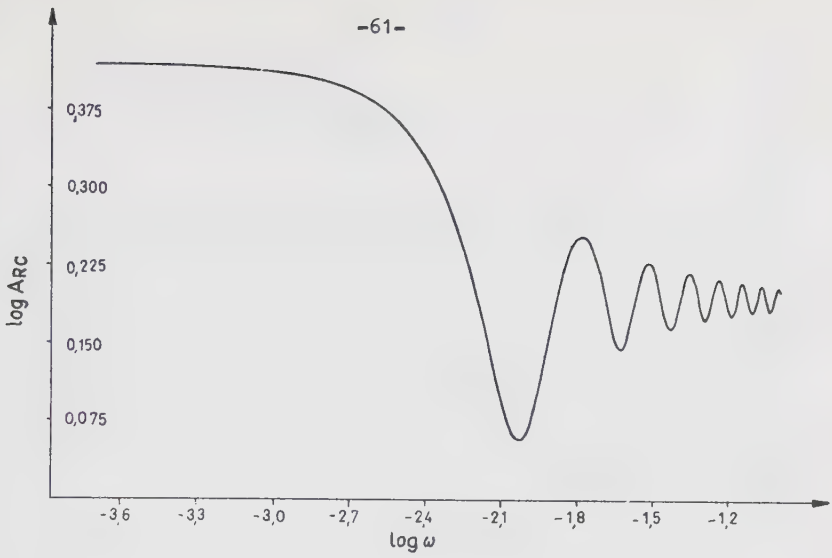


Abb. 3.321-15 Bode-Diagramm der Übertragungsfunktion $(\Delta r)_c$.

Oben: Amplituden-Modulation

Unten: Phasen-Verschiebung .

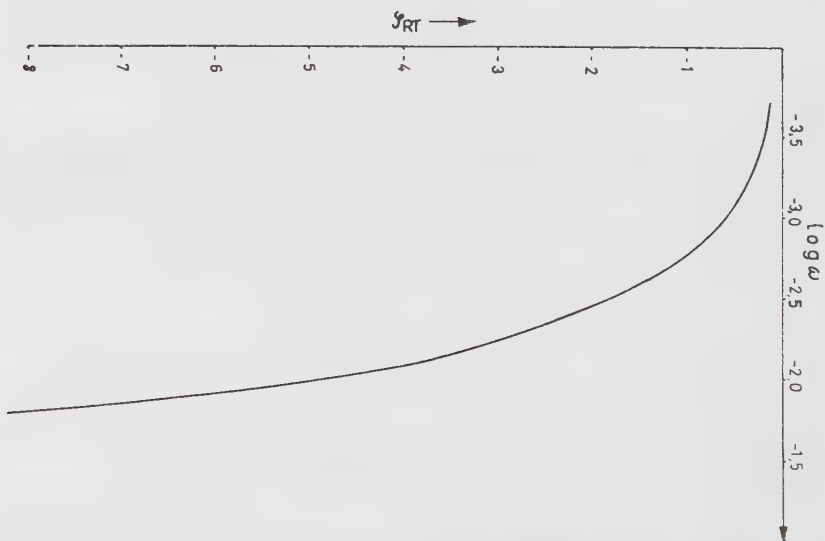
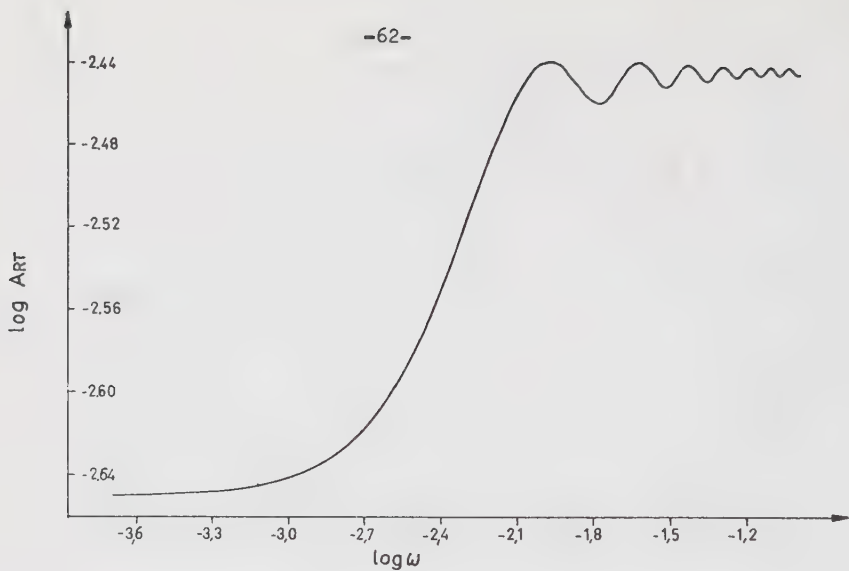


Abb. 3.321-16 Bode-Diagramm der Übertragungsfunktion $(\Delta r)_T$.

Oben: Amplituden-Modulation

Unten: Phasen-Verschiebung .

Kapitel 4

Über die Integration des pseudohomogenen Reaktionsmodells im Zeitbereich

In diesem Kapitel werden ausnahmsweise der Einfachheit halber, mit c und T die Abweichungen vom stationären Zustand bezeichnet. Hier sei an die Pdgln. (2.4-5 u. 6) angeknüpft, die man anhand der Gl. (2.4-13 u. 14) und des neuen Vektors

$$\underline{b} : \quad \underline{b}^T = \left[\mu \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \quad , \quad -\mu \cdot H \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \right] \quad (4-1)$$

in Vektorschreibweise folgendermaßen komprimieren kann:

$$\underline{A} \cdot \frac{\partial \underline{y}}{\partial \tau} + \frac{\partial \underline{y}}{\partial \mathbf{x}} + \underline{b} = \underline{0} \quad (4-2)$$

Die Anfangs- und Randbedingungen Gl. (2.4-17 u. 18) gelten damit unverändert.

4.1 Die Charakteristiken α und β

Nach der Theorie der partiellen Dgln. werden die Charakteristiken als die Linien definiert, entlang deren die partiellen Dgln. zu gewöhnlichen Dgln. transformiert werden (vgl. dazu die einschlägige Literatur [1,2,3,4] insbesondere Baule [43]); die Charakteristiken sind damit die natürlichen Koordinaten des Systems, welches von den Pdgln. beschrieben wird.

Die Gl. (4-2) beschreibt ein System von zwei Pdgln. Nach der Theorie lassen sich die Charakteristiken aus dem zu Gl. (4-2) homogenen Problem bestimmen, nämlich:

$$\underline{A} \cdot \frac{\partial \underline{y}}{\partial \tau} + \frac{\partial \underline{y}}{\partial \mathbf{x}} = \underline{0} \quad (4.1-1)$$

Der homogene Fall hat auch eine physikalische Bedeutung und betrifft:

(1) Systeme ohne Reaktion

(2) Systeme mit reversiblen Reaktion im Gleichgewicht .

Die Charakteristiken erfüllen folgende gewöhnliche Dgl.:

$$\left(\frac{d\tau}{dx} \right)_{(i)} = \lambda_{(i)} \quad (4.1-2)$$

wobei (i) die (i) -te Charakteristik darstellt und $\lambda_{(i)}$ aus folgender Eigenwert-Aufgabe ermittelt wird:

$$\left| \underline{A} - \lambda \cdot \underline{I} \right| = 0 \quad (4.1-3)$$

D.h. $\lambda_{(i)}$ ist die (i) -te Wurzel der charakteristischen Gl. (4.1-3). Hier ist letztere Gl. eine quadratische Gleichung und die zwei Eigenwerte lauten:

$$\lambda_1 = 1 + \sigma_c \quad (4.1-4)$$

$$\lambda_2 = 1 + \sigma_T \quad (4.1-5)$$

d.h. sie sind reell. Gl. (4-2) stellt somit ein hyperbolisches System von zwei Dgln. dar. Bekanntlich beschreiben hyperbolische Systeme von Dgln. Wellenvorgänge. Die Charakteristiken sind die Linien, längs deren diese Wellenvorgänge sich fortpflanzen ; die zwei Eigenwerte sind die Reziproken der Wanderrungs-Geschwindigkeiten der ablaufenden Wellenvorgänge. Damit ist die Bedeutung von λ_1 und λ_2 , denen man oft bei der Frequenzgangstudie im Kap. 3 begegnet war, verständlich .

Wenn man keine große Abweichungen vom stationären Zustand betrachtet, können die Systemparameter σ_c und σ_T als invariant längs der x -Koordinate angesehen werden. In diesem Fall sind beide Eigenwerte konstant auf der gesamten (τ, x) -Ebene. Die zwei Charakteristiken, die sich aus Gl.(4.1-2) definieren lassen, lauten also:

$$\tau - \lambda_1 \cdot x = \text{konst} ; 1. \text{ charakteristische Kurvenfamilie}$$

$$\tau - \lambda_2 \cdot x = " ; 2. " "$$

Wir bezeichnen die erste dieser Kurvenfamilie als α -Linien und die zweite als β -Linien; es gelten also folgende Transformationsgleichungen zwischen den α - und β -Linien und den τ - und x -Linien:

$$\alpha = \tau - \lambda_1 \cdot x \quad *$$

(4.1-6)

$$\beta = \tau - \lambda_2 \cdot x$$

(4.1-7)

Man kann die Gl.(4.1-6 u. 7) benutzen um ein neues α, β -Koordinaten-System einzuführen. Die Achsen des neuen Koordinaten Systems stehen bekanntlich orthogonal zu den Charakteristiken Linien α und β . Geht man von einem gewöhnlichen rechtwinkligen (τ, x) -Koordinatensystem aus, erhält man folgendes Bild (Abb.4.1-1), denn in unserem Fall ist:

$$\lambda_2 > \lambda_1 > 0 \quad (4.1-8)$$

Die zwei Charakteristiken Linien $\alpha = 0$ und $\beta = 0$, bezeichnet als α_0 - und β_0 -Linien, unterteilen das relevante Gebiet S im ersten Quadrant der (τ, x) -Ebene in drei Untergebieten S_1, S_2, S_3 ; in den nachfolgenden Abschnitten wird die Bedeutung dieser Untergebiete behandelt.

Da hier die Charakteristiken gerade Linien sind, ergeben sich als neue Koordinaten-Achsen die Normalen zu den α_0 - und β_0 -Linien. Das neue Koordinaten-System (α, β) ist wegen Gl.(4.1-8) schiefwinkelig.

* Bemerkung: Wie man hier sieht, werden die Charakteristiken unabhängig von der Reaktionskinetik eingeführt.

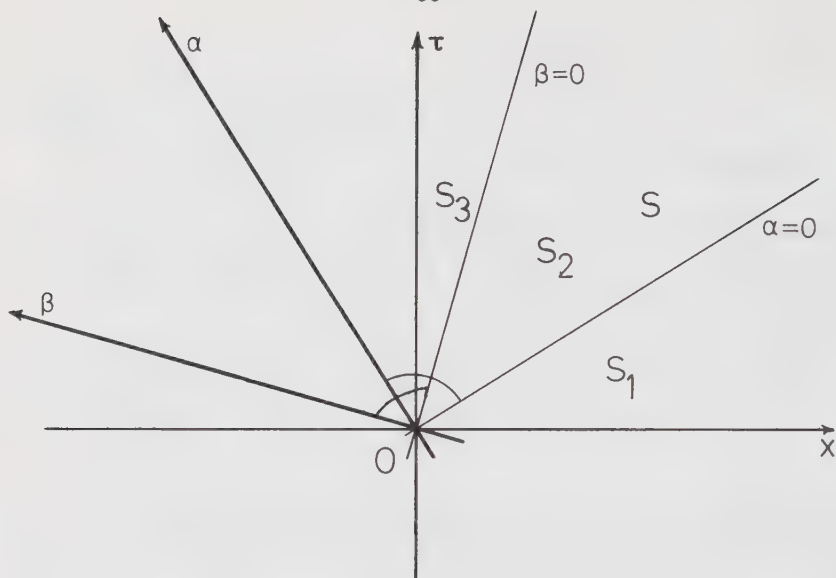


Abb. 4.1-1 Die Lage des schiefwinkligen (α, β) -Koordinatensystems im ursprünglichen rechtwinkligen (τ, x) -Koordinatensystem .

4.2 Die Darstellung des Problems im Charakteristiken-Koordinatensystem (α, β) . Transformation der ursprünglichen Anfangswert- und Randwert-Aufgabe in einer hyperbolischen Dgl. mit Randbedingungen

Wir betrachten hier zunächst das linearisierte Modell Gl. (2.4-9 u. 10) samt der Anfangs- und Randbedingung Gl. (2.4-11 u. 12):

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial x} + \mu \cdot \left[r_c \cdot c + r_T \cdot T \right] = 0$$

$$\lambda_2 \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial T}{\partial x} - \mu \cdot H \cdot \left[r_c \cdot c + r_T \cdot T \right] = 0 \quad (4.2-2)$$

mit der Anfangs-Bedingung:

$$\left. \begin{aligned} c(x,0) &= 0 \\ T(x,0) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.2-3)$$

und der Rand-Bedingung:

$$\left. \begin{aligned} c(0,\tau) &= c_0(\tau) \\ T(0,\tau) &= T_0(\tau) \end{aligned} \right\} \quad (4.2-4)$$

Man benutzt nun die Gl.(4.2-1,2,3,4) um weitere Anfangs-und Rand-Bedingungen zu gewinnen:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 \cdot \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial x} &= 0 \\ \lambda_2 \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial T}{\partial x} &= 0 \end{aligned} \right\} \text{für } \tau = 0 \quad (4.2-5)$$

und

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 \cdot \frac{\partial c_0}{\partial \tau} + \frac{\partial c_0}{\partial x} + \mu \cdot [r_c \cdot c_0 + r_T \cdot T_0] &= 0 \\ \lambda_2 \cdot \frac{\partial T_0}{\partial \tau} + \frac{\partial T_0}{\partial x} - \mu \cdot H \cdot [r_c \cdot c_0 + r_T \cdot T_0] &= 0 \end{aligned} \right\} \text{für } x=0 \quad (4.2-6)$$

In unserem Fall sind nur an einer Stelle, am Reaktoreingang $x = 0$, Randbedingungen vorgeschrieben. Am Reaktorende $x=1$ ist dagegen nichts vorgeschrieben. Für die mathematische Behandlung des Problems kann man also die gesamte positive x - Halbachse berücksichtigen, man kann das System entlang der positiven x -Halbachse als "offen" betrachten. Das System ähnelt dann einem Seil, dessen eines Ende, der Reaktoreingang, einer aufgezwungenen Bewegung, wie sie von den Randbedingungen bei $x=0$ vorgeschrieben wird, unterzogen ist und dessen anderes Ende sich frei bewegen kann.

Man kann sich nun denken, daß die Anfangsbedingungen Gl.(4.2-3 u. 5) auf der gesamten positiven x -Halbachse gelten. Im neuen (α, β) -Koordinatensystem werden die Anfangs-Bedingungen Gl.(4.2-3,5) zu Rand-Bedingungen gemacht. Somit bekommt man als neue Randkurve die alte x - Achse :

$$\tau = 0 \quad , \quad \text{Randkurve } \Gamma_1$$

während die alte τ - Achse auch hier als Randkurve bleibt:

$$x = 0 \quad , \quad \text{Randkurve } \Gamma_2$$

Jetzt ist die Bedeutung der Unterteilung des Gebietes S in der Abb. 4.1-1 in die drei Untergebiete S_1, S_2, S_3 klar. Es ist nämlich:

- S_1 das Einflußgebiet der Randkurve Γ_1
- S_2 das Einflußgebiet von beiden Randkurven Γ_1 und Γ_2
- S_3 das Einflußgebiet der Randkurve Γ_2 allein .

Dies kann man in der folgenden Abb. 4.2-1 leicht ablesen .

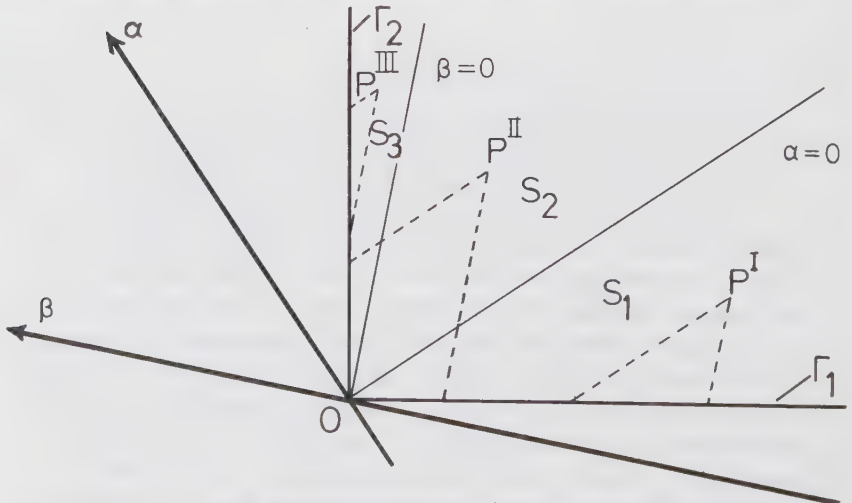


Abb. 4.2-1 Die Einflußgebiete S_1, S_2, S_3 beider Randkurven Γ_1 und Γ_2 im neuen (α, β) -Koordinatensystem.

Ein Punkt P^I im Gebiet S_1 ist, wie man leicht feststellt, der Schnittpunkt zweier Charakteristiken-Linien, die allein von der Randkurve Γ_1 ausgehen. Ein Punkt P^{II} im Gebiet S_2 ist dagegen der Schnittpunkt zweier Charakteristiken-Linien, von denen die eine von der Randkurve Γ_1 und die andere von der Randkurve Γ_2 ausgehen. Ähnliches stellt man für das Untergebiet S_3 fest.

Wir führen folgende Abkürzungen ein:

$$R_c = \mu \cdot \frac{r_c}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (4.2-7a)$$

$$R_T = \mu \cdot \frac{r_T}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (4.2-7b)$$

Nach der Kettenregel gelten folgende Operatoren-Identitäten:

$$\frac{\partial}{\partial x} \equiv \frac{\partial}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \equiv \frac{\partial}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial \tau}$$

mit deren Hilfe das ursprüngliche Anfangs- und Randwert-Problem zum folgenden Randwertproblem transformiert wird:

$$\frac{\partial c}{\partial \beta} = R_c \cdot c + R_T \cdot T \quad (4.2-8)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \alpha} = H \cdot (R_c \cdot c + R_T \cdot T) \quad (4.2-9)$$

Randbedingungen:

Entlang der Kurve Γ_1 :

$$\left. \begin{array}{l} c(s) = 0 \\ \frac{\partial c(s)}{\partial \beta} = 0 \end{array} \right\} \quad (4.2-10)$$

$$\left. \begin{aligned} T(s) &= 0 \\ \frac{\partial T(s)}{\partial \alpha} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.2-11)$$

Entlang der Kurve Γ_2 :

$$\left. \begin{aligned} c(s) &= c_o(s) \\ \frac{\partial c(s)}{\partial \beta} &= R_c \cdot c_o(s) + R_T \cdot T_o(s) \end{aligned} \right\} \quad (4.2-12)$$

$$\left. \begin{aligned} T(s) &= T_o(s) \\ \frac{\partial T(s)}{\partial \alpha} &= H \cdot \left[R_c \cdot c_o(s) + R_T \cdot T_o(s) \right] \end{aligned} \right\} \quad (4.2-13)$$

wobei s die Bogenlänge der Randkurve Γ_1 , Γ_2 darstellt.

Als nächstes eliminiert man aus Gl.(4.2-8 u. 9) durch wiederholtes Differenzieren c oder T , wobei man zu folgenden Pdg1. 2.Ordnung gelangt:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial \alpha \partial \beta} - R_c \cdot \frac{\partial c}{\partial \alpha} - H \cdot R_T \cdot \frac{\partial c}{\partial \beta} = 0 \quad (4.2-14)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \alpha \partial \beta} - R_c \cdot \frac{\partial T}{\partial \alpha} - H \cdot R_T \cdot \frac{\partial T}{\partial \beta} = 0 \quad (4.2-15)$$

d.h. c und T genügen der selben Pdg1.:

$$L(\omega) \equiv \frac{\partial^2 \omega}{\partial \alpha \partial \beta} - R_c \cdot \frac{\partial \omega}{\partial \alpha} - H \cdot R_T \cdot \frac{\partial \omega}{\partial \beta} = 0 \quad (4.2-16)$$

wobei $\omega(\alpha, \beta)$ jeweils für c oder T steht.

Gl. (4.2-16) ist die Normalform einer hyperbolischen Dgl.

Die gestellte Aufgabe hat sich also somit auf dem Problem der Lösung der Pdgl. (4.2-16) samt den jeweiligen Rand-Bedingungen reduziert .

Bemerkung: Hier wird ein adiabatischer Reaktor betrachtet, deshalb fehlt ein Term mit der Funktion c oder T . Falls man einen nicht adiabatischen Reaktor betrachtet , wobei dann die Koeffizienten-Determinante der rechten Seite der Gl.(4.2-8 u. 9) nicht verschwindet, bekommt man wiederum den selben Pd.Operator für c und T , der dann folgendermaßen aussieht:

$$L(\omega) \equiv \frac{\partial^2 \omega}{\partial \alpha \partial \beta} - a_1 \cdot \frac{\partial \omega}{\partial \alpha} - a_2 \cdot \frac{\partial \omega}{\partial \beta} - a_3 \cdot \omega = 0$$

4.3 Der Green'sche Satz und seine Anwendung bei der Riemann'schen Integration der hyperbolischen Dgl. Die Integration der gestellten Randwert-Aufgabe mit Hilfe des Riemann'schen Integrationsverfahrens

Zur Integration der gestellten Randwert-Aufgabe ist es zweckmäßig den zu $L(\omega)$ adjungierten Pd.Operator $M(\varphi)$ einzuführen (vgl. die einschlägige Literatur ,z.B. Sommerfeld [3] , S.44) :

$$M(\varphi) \equiv \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \alpha \partial \beta} + \frac{\partial (R_c \cdot \varphi)}{\partial \alpha} + \frac{\partial (H \cdot R_T \varphi)}{\partial \beta} \quad (4.3-1)$$

Sodann wird auf einem geschlossenen Gebiet S , das von der Randkurve Γ (stark ausgezogene Linie) umrandet ist, der Green'sche Satz angewandt (vgl. Abb.4.3-1) :

$$\int_S \left[\varphi \cdot L(\omega) - \omega \cdot M(\varphi) \right] \cdot d\Omega = \int_{\Gamma} \left[X \cdot \cos(\underline{n}, \underline{\alpha}) + Y \cdot \cos(\underline{n}, \underline{\beta}) \right] \cdot ds$$

(4.3-2)

wobei

$d\Omega$ das Flächenelement von S
 ds das Linienelement von Γ
 $\left. \begin{matrix} (\underline{n}, \underline{\alpha}) \\ (\underline{n}, \underline{\beta}) \end{matrix} \right\}$ der Winkel zwischen der zur Kurve Γ äußeren Normale und der α - bzw. β -Achse.

darstellen und

$$X = \frac{1}{2} \cdot \left[\varphi \cdot \frac{\partial \omega}{\partial \beta} - \omega \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - R_c \cdot \omega \cdot \varphi \right] \quad (4.3-3)$$

$$Y = \frac{1}{2} \cdot \left[\varphi \cdot \frac{\partial \omega}{\partial \alpha} - \omega \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} - H \cdot R_T \cdot \omega \cdot \varphi \right] \quad (4.3-4)$$

Zur Berechnung der Integrale in Gl.(4.3-2) ist es zweckmäßig, daß das (α, β) -Koordinatensystem orthogonal ist. Man gelangt zu einem orthogonalen (α, β) -Koordinatensystem, wenn man, wie es im Anhang 4A1 gezeigt wird, das ursprüngliche (τ, x) -Koordinatensystem schiefwinkelig wählt, wobei der Winkel φ^* des (τ, x) -Koordinatensystems durch die Beziehung

$$\cos \varphi^* = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 + 1}{\lambda_2 + \lambda_1} \quad (4.3-5)$$

bestimmt wird .

Man erhält dann das Bild in Abb. 4.3-1. Wie man sieht, liegen beide Randkurven Γ_1 und Γ_2 schiefwinklig zueinander (vgl. auch Anhang 4A1) .

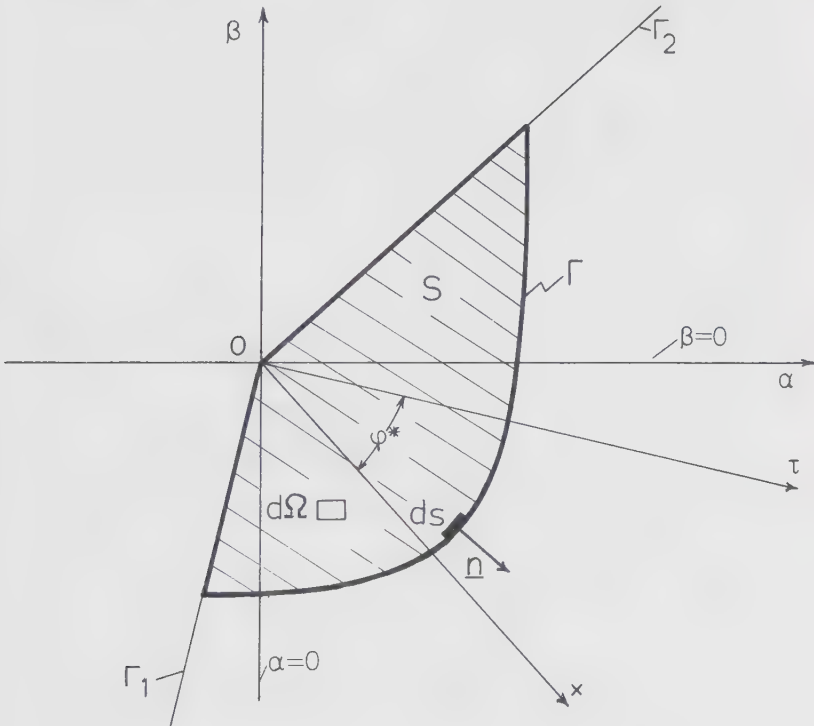


Abb. 4.3-1 Das orthogonale (α, β) -Koordinatensystem bei der Anwendung des Green'schen Satzes.

Aus dem Green'schen Satz , Gl. (4.3-2), erhält man die Funktion
 (u) auf verschiedenen Wegen ,zB. durch Berechnung der
 Green'schen Funktion (vgl. [30]) .

Hierzu wird das Riemann'sche Integrationsverfahren für die Integration der hyperbolischen Dgln. bevorzugt (vgl. dazu [3], S.52 , und [4] Bd.II , S.311) , das im nachfolgenden im Detail beschrieben wird :

Nach Riemann wählt man als Integrations-Gebiet ein Dreieck PP_1P_2 (vgl. Abb.4.3-2) bestehend aus den beiden Charakteristikenstücken PP_1 und PP_2 und aus dem Bogen P_1P_2 der Randkurve .Dieses Dreieck ist praktisch das Einfluß-Gebiet des Punktes P (Range of Dependence ; vgl. hierzu [1] , p.8)

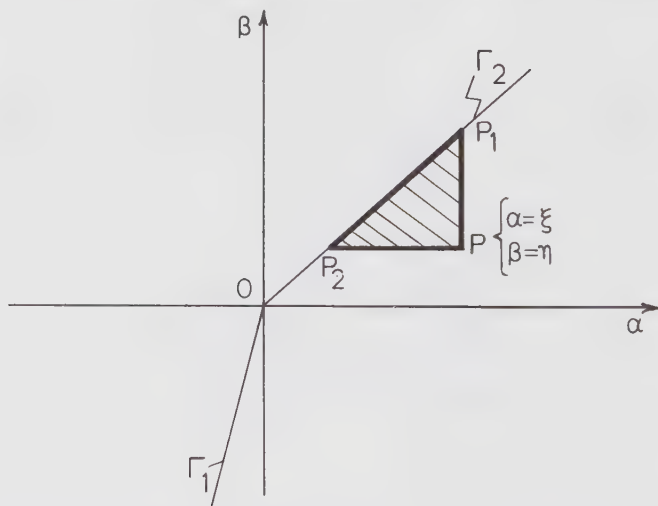


Abb. 4.3-2 Zur Riemann'schen Integration der hyperbolischen Dgl. (4.2-16) .

Nach Riemann wird nun eine Lösung ω_P im Punkt P mit den Koordinaten $\alpha = \xi$, $\beta = \eta$ folgendermaßen konstruiert:

Man ermittelt eine, sogenannte Riemann'sche, Funktion

$$\varphi(\alpha, \beta; \xi, \eta)$$

welche folgende Bedingungen erfüllen muß:

- (1) $M(\varphi) = 0$ im Integrations-Gebiet, d.h. im Dreieck PP_1P_2 , im Bezug auf die Variablen α , β .
- (2) $\varphi = 1$ im Punkt P mit den Koordinaten $\alpha = \xi$, $\beta = \eta$.
- (3) Es muß gelten

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad & \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} + R_c \cdot \varphi = 0 \quad \text{auf der Charakteristik} \\ & \alpha = \xi \\ \text{(b)} \quad & \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} + H \cdot R_T \cdot \varphi = 0 \quad \text{auf der Charakteristik} \\ & \beta = \eta \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser einen Lösung $\varphi(\alpha, \beta; \xi, \eta)$ der adjungierten Dgl. $M(\varphi) = 0$ läßt sich anhand des Green'schen Satzes Gl.(4.3-2) die Lösung ω_P ermitteln.

Man kann relativ leicht im speziellen Fall von flachen Profilen, wie es im Anhang 4A2 gezeigt wird, eine Lösung der adjungierten Dgl. ermitteln. Die adjungierte Dgl. lautet in diesem Fall (vgl. Gl.(4.3-1), wobei jetzt R_c und R_T konstant sind):

$$M(\varphi) = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \alpha \partial \beta} + R_c \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} + H \cdot R_T \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} = 0 \quad (4.3-6)$$

und eine Lösung gewinnt man in folgender Form:

$$\varphi(\alpha, \beta; \xi, \eta) = e^{R_c(\eta-\beta) + H \cdot R_T(\xi-\alpha)} \cdot I_0 \left[2 \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T(\xi-\alpha) \cdot (\eta-\beta)} \right] \quad (4.3-7)$$

wobei I_0 die modifizierte Bessel'sche Funktion 1. Art darstellt (vgl. [31], p.77).

Für den allgemeinen Fall von nicht flachen Profilen sind R_c und R_T Funktionen der Ortskoordinate x und die Funktion

läßt sich dann nur numerisch ermitteln.

Im Anhang 4A3 wird gezeigt, daß die Lösung ω_P im Punkt $P(\alpha = \xi, \beta = \eta)$ folgendermaßen aussieht:

$$\omega_P = \frac{1}{2} \left[(\varphi \cdot \omega)_{P_1} + (\varphi \cdot \omega)_{P_2} \right] + \int_{P_2; \Gamma_{1,2}}^{P_1; \Gamma_{1,2}} \left[\cos(\underline{n}, \underline{\alpha}) \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot (\varphi \cdot \frac{\partial \omega}{\partial \beta}) - \omega \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} \right] - R_c \cdot \omega \cdot \varphi + \cos(\underline{n}, \underline{\beta}) \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot (\varphi \cdot \frac{\partial \omega}{\partial \alpha}) - \omega \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right] - H \cdot R_T \cdot \omega \cdot \varphi \right] ds \quad (4.3-8)$$

So ist die Lösung in einem Punkt P in Abhängigkeit der vorgeschriebenen Randbedingungen entlang beider Randkurven ausgedrückt.

Zur Bestimmung des Integrals auf der rechten Seite von Gl. (4.3-8) benötigt man die Kenntnis von α , β , $\cos(\underline{n}, \underline{\alpha})$, $\cos(\underline{n}, \underline{\beta})$ in Abhängigkeit von s . Man kann die Rechnung erleichtern, wenn, wie es im Anhang 4A4 gezeigt wird, mit Hilfe einer Randkurve ein neues krummliniges σ, ν -orthogonales Koordinatensystem, bestehend aus der Randkurve selbst als σ -Achse und aus der zur Randkurve Normalen als ν -Achse, eingeführt wird. Im neuen orthogonalen σ, ν -Koordinatensystem gilt nämlich für die Richtungscosinus $\cos(\underline{n}, \underline{\alpha})$, $\cos(\underline{n}, \underline{\beta})$ und für das Linienelement ds :

$$\cos(\underline{n}, \underline{\alpha}) = \frac{\partial \alpha}{\partial \nu} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial \sigma} \quad (4.3-9a)$$

$$\cos(\underline{n}, \underline{\beta}) = \frac{\partial \beta}{\partial \nu} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial \sigma} \quad (4.3-9b)$$

$$ds = -d\sigma \cdot \frac{\partial s}{\partial \sigma} \quad * \quad (4.3-9e)$$

Dabei sind α , β aus den Transformationsgleichungen erhältlich (vgl. Anhang 4A4) und falls N_1 die Norm im (α, β) -Koordinatensystem und N_2 die Norm im (σ, v) -Koordinatensystem ist, dann gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial n} &= \frac{N_2}{N_1} \\ \frac{\partial \sigma}{\partial s} &= \frac{N_2}{N_1} \end{aligned} \quad (4.3-10)$$

und somit

$$\begin{aligned} \cos(\underline{n}, \underline{\alpha}) \cdot ds &= - \frac{\partial \alpha}{\partial v} \cdot d\sigma \\ \cos(\underline{n}, \underline{\beta}) \cdot ds &= - \frac{\partial \beta}{\partial v} \cdot d\sigma \end{aligned} \quad (4.3-11)$$

Von den restlichen Termen des Integranden in Gl.(4.3-8) lassen sich die Funktion φ und deren Ableitungen leicht aus den Transformationsgleichungen für α und β und aus der Gl.

$$v = 0 \quad , \quad \text{entlang } \Gamma_{1,2}$$

in Abhängigkeit von σ ausdrücken. Die übrigen Terme sind teilweise bereits durch die Randbedingungen vorgeschrieben (vgl. Gl.(4.2-10, 11, 12, 13)). Die fehlenden Randbedingungen lassen sich leicht aus folgender Gleichung ermitteln:

* Das Minus-Zeichen tritt auf, weil die positive σ -Halbachse entgegengesetzt zu der Richtung, in der die Umrahmung des Integrationsgebietes PP_1P_2 durchfahren wird, steht. Vgl. dazu im Anhang 4A4 die Abb. 2 und 3 über die Lage der σ -Achse in der (α, β) -Ebene.

$$\frac{d\omega}{d\sigma} = \frac{\partial\omega}{\partial\alpha} \cdot \frac{\partial\alpha}{\partial\sigma} + \frac{\partial\omega}{\partial\beta} \cdot \frac{\partial\beta}{\partial\sigma} \quad (4.3-12)$$

Im Anhang 4A5 sind sowohl die Verläufe der Funktion φ und deren Ableitungen als auch die fehlenden Randbedingungen entlang der Randkurven Γ_1 und Γ_2 berechnet. Daraus resultiert, daß entlang der Randkurve Γ_1 sämtliche Randbedingungen verschwinden, der Beitrag der Randkurve Γ_1 zur Lösung ist deshalb gleich Null. Im Untergebiet S_1 , d.h. im Einflußgebiet der Randkurve Γ_1 , herrscht danach „R u h e“. Ebenfalls im Untergebiet S_2 kommt nur der Einfluß der Randkurve Γ_2 zur Auswirkung, von den zwei Randpunkten P_1 und P_2 liegt der eine (Punkt P_1) auf Γ_1 . Somit hat allein das Stück OP_2 der Randkurve Einfluß auf die Lösung (vgl. Abb. 4.3-4).

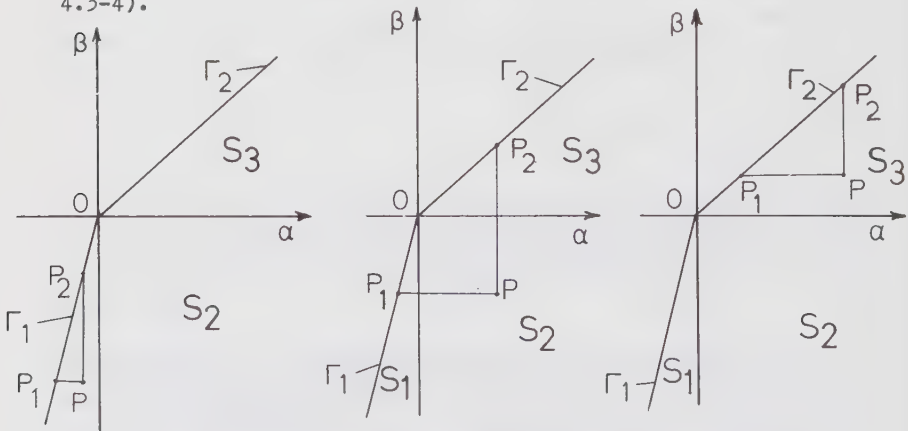


Abb. 4.3-4 Unterschiedliche Abhängigkeit der Lösung von den Randbedingungen in den drei Untergebieten S_1 , S_2 , S_3 .

Im Untergebiet S_3 dagegen liegen beide Punkte P_1 und P_2 auf der Randkurve Γ_2 . Ohne die exakte Lösung zu wissen, kann man also von vornherein sagen, daß die Charakteristiken-Linien $\alpha = 0$ und $\beta = 0$ verschiedene Lösungs-Bereiche

trennen. Der Übergang von einem Bereich zum anderen kann stetig oder unstetig sein, auf jedem Fall treten Sprünge in der 1. Ableitung auf. Für einen Beobachter, der an einer fixierten Stelle $x = \text{konst.}$ den Ablauf der Vorgänge registriert, bedeutet der Übergang vom S_1 zu S_2 und anschließend zu S_3 , daß an ihm vorbei Wellen mit verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten laufen, die erste schnelle Welle mit der Wanderungsgeschwindigkeit $1/\lambda_1$ und die zweite langsame Welle mit der Wanderungsgeschwindigkeit $1/\lambda_2$. Das Auftreten einer Änderung entlang der Randkurve $\Gamma_{1,2}$ wird also als ein doppelter Wellenvorgang entlang der Charakteristiken fortgepflanzt. Wäre entlang der gesamten Randkurve $\Gamma_{1,2}$ eine glatte stetige Randbedingung vorgeschrieben, dann wäre ebenfalls die Lösung im gesamten relevanten Gebiet S glatt und stetig, ohne irgendwelche Sprünge und Knickstellen.

Alle diese Ergebnisse, d.h. den Wellencharakter der Lösung, kann man in einer Formel mit Hilfe der Einheits-Sprungfunktion von Heaviside:

$$h(y) = \begin{cases} 0 & \text{falls } y < 0 \\ 1 & \text{" } y \geq 0 \end{cases} \quad (4.3-13)$$

zusammenfassen. Bezeichnet man nämlich die Lösung

$$\begin{array}{lll} \text{im } S_1 & \text{mit} & \Omega_1(\xi, \eta) \\ \text{im } S_2 & \text{"} & \Omega_2(\xi, \eta) \\ \text{im } S_3 & \text{"} & \Omega_3(\xi, \eta) \end{array}$$

dann kann man für die Lösung am Punkt $P(\xi, \eta)$ formal schreiben:

$$\omega_P = [1 - h(\xi)]\Omega_1 + [h(\xi) - h(\eta)]\Omega_2 + h(\eta) \cdot \Omega_3 \quad (4.3-14)$$

Für die vorgeschriebenen Randbedingungen gilt, wie gezeigt wurde,

$$\Omega_1(\xi, \eta) = 0 \quad (4.3-15)$$

Im Anhang 4A6 werden $\Omega_2(\xi, \eta)$ und $\Omega_3(\xi, \eta)$ detailliert in Form von Integralen über σ dargestellt. Bezeichnet man mit $W(\sigma; \xi, \eta)$ den Integrand in die Gl. (4A6-5,6), d.h.

$$W = \frac{1}{2} \varphi \cdot \left(\frac{\partial \omega}{\partial \alpha} - \frac{\partial \omega}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{2} \omega \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) + \omega \cdot \varphi (R_c - H \cdot R_T) \quad (4.3-16)$$

dann kann man schreiben:

$$\Omega_2(\xi, \eta) = \frac{1}{2} \cdot (\varphi)_{P_2} \cdot (\omega)_{P_2} + \frac{1}{2} \cdot \int_0^{2\xi} W(\sigma; \xi, \eta) \cdot d\sigma \quad (4.3-17)$$

bzw.

$$\Omega_3(\xi, \eta) = \frac{1}{2} \cdot \left[(\varphi)_{P_1} \cdot (\omega)_{P_1} + (\varphi)_{P_2} \cdot (\omega)_{P_2} \right] + \frac{1}{2} \cdot \int_{2\eta}^{2\xi} W(\sigma; \xi, \eta) \cdot d\sigma \quad (4.3-18)$$

Dabei sind gemäß Gl. (4A6-7,8) :

$$(\varphi)_{P_1} = \exp \left[H \cdot R_T \cdot (\xi - \eta) \right] \quad (4.3-19)$$

$$(\varphi)_{P_2} = \exp \left[R_c \cdot (\eta - \xi) \right] \quad (4.3-20)$$

Im Anhang 4A7 werden schließlich zwei Anwendungsfälle betrachtet. Im 1. Fall wird ein c-Impuls am Reaktoreingang angewandt. In diesem Fall lassen sich die Integrale in Gl. (4.3-17,18) leicht berechnen und man kommt zu dem Ergebnis:

$$\Omega_{2;c} = - \frac{1}{2} \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T \cdot \frac{\eta}{\xi}} \cdot \exp(R_c \cdot \eta + H \cdot R_T \cdot \xi) \cdot I_1(2\sqrt{H R_c R_T \xi \eta}) \quad (4.3-21)$$

$$\Omega_{3;c} = 0 \quad (4.3-22)$$

$$\Omega_{2;T} = \frac{1}{2} \cdot H \cdot R_c \cdot \exp(R_c \eta + H \cdot R_T \xi) \cdot I_0(2\sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T \xi \eta}) \quad (4.3-23)$$

$$\Omega_{3;T} = 0 \quad (4.3-24)$$

wobei I_0 und I_1 die modifizierten Bessel'schen Funktionen 1. Art sind.

Somit gilt gemäß Gl.(4.3-14):

$$c(\xi, \eta) = -\frac{1}{2} \left[h(\xi) - h(\eta) \right] \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T \frac{\eta}{\xi}} \cdot \exp(R_c \eta + H \cdot R_T \xi) \cdot I_1(2\sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T \xi \eta})$$

(4.3-25)

bzw.

$$T(\xi, \eta) = \frac{1}{2} \left[h(\xi) - h(\eta) \right] \cdot H \cdot R_c \cdot \exp(R_c \eta + H \cdot R_T \xi) \cdot I_0(2\sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T \xi \eta})$$

Für die Rücktransformation in die (τ, x) -Koordinaten benutzt man folgende Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \tau - \lambda_1 x \\ \eta &= \tau - \lambda_2 x \end{aligned} \right\} \quad (4.3-26)$$

Bemerkung: Man kommt zum selben Ergebnis, wenn man (für den Fall von flachen Profilen, der hier analytisch gelöst wurde) das ursprüngliche System von Pdgln. 1.Ordnung Laplace-transformiert und die Lösung im Bildraum ermittelt. Allerdings ist die Inversion vom Bildraum in den Zeitbereich nicht weniger langwierig als das hier beschriebene Lösungs-Verfahren (vgl. dazu [28] p. 309). Außerdem geht durch die Transformation die anschauliche Darstellung der Lösung, wie sie anhand der Randbedingungen im Zeitbereich ermittelt wurde, verloren.

Im 2. Anwendungsfall wird ein c-Sprungsignal am Reaktoreingang angewendet. Aber selbst für dieses einfache Signal kann man die Integrale in Gl.(4.3-17,18) sehr schwer berechnen. Gemäß Gl. (4A7-24,25,28,29) kommt man zu folgendem Ergebnis:

$$\Omega_{2;c} = \frac{1}{2} c_o \cdot \left[(\varphi)_{P_2} + \varphi(0;\xi,\eta) + \int_0^{2\xi} h(\sigma) \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - H \cdot R_T \varphi \right] \cdot d\sigma \right] \quad (4.3-27)$$

$$\Omega_{3;c} = \frac{1}{2} c_o \cdot \left[(\varphi)_{P_1} + (\varphi)_{P_2} + \int_{2\eta}^{2\xi} h(\sigma) \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - H \cdot R_T \varphi \right] \cdot d\sigma \right] \quad (4.3-28)$$

bzw.

$$\Omega_{2;T} = \frac{c_o \cdot H \cdot R_c}{2} \cdot \int_0^{2\xi} h(\sigma) \cdot \varphi \cdot d\sigma \quad (4.3-29)$$

$$\Omega_{3;T} = \frac{c_o \cdot H \cdot R_c}{2} \cdot \int_{2\eta}^{2\xi} h(\sigma) \cdot \varphi \cdot d\sigma \quad (4.3-30)$$

Somit erhält man gemäß Gl.(4.3-14):

$$c(\xi, \eta) = \left[h(\xi) - h(\eta) \right] \cdot \Omega_{2;c} + h(\eta) \cdot \Omega_{3;c} \quad (4.3-31)$$

$$T(\xi, \eta) = \left[h(\xi) - h(\eta) \right] \cdot \Omega_{2;T} + h(\eta) \cdot \Omega_{3;T} \quad (4.3-32)$$

Obwohl man die Lösung im gesamten Integrationsgebiet S nicht kennt, kann man die Lösung entlang der Charakteristiken-Linie $\xi = 0$ berechnen. Falls sich nämlich ξ dem Wert Null von rechts nähert, dann verschwinden sämtliche Integrale in Gl.(4.3-27 u. 29) und man erhält:

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} (\Omega_{2;c}) = \frac{1}{2} c_0 \left[\varphi(0;0,\eta) + (\varphi)_{P_2 \rightarrow 0} \right] \quad (4.3-33)$$

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} (\Omega_{2;T}) = 0 \quad (4.3-34)$$

Somit folgt gemäß Gl.(4.3-31,32,20) und (4A5-7):

$$c(0, \eta) = c_0 \exp(R_c \eta) \quad (4.3-35)$$

$$T(0, \eta) = 0 \quad (4.3-36)$$

Dieses Ergebnis ist sehr interessant, weil es zeigt, daß sich entlang der Linie

$$\tau - \lambda_1 \cdot x = 0 \quad (4.3-37)$$

eine Konzentrations-Welle fortpflanzt, während die Temperatur unverändert bleibt. Diese primäre c -Welle wird längs der Ortskoordinate gedämpft und man findet wegen Gl.(4.3-35,26 u. 37), daß:

$$c(x) \Big|_{\xi=0} = c_0 \cdot \exp \left[-(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot R_c \cdot x \right] \quad (4.3-38)$$

Die primäre c -Welle enthält also eine ausgezeichnete Aussage über die Kinetik und kann daher zu einer eleganten Bestimmung von reaktionskinetischen Parametern führen ! Hinzu kommt, daß die Temperatur entlang der Charakteristiken-Linie $\xi = 0$ unverändert bleibt , was uns erlaubt quasiisotherm in einem beliebigen Reaktor zu arbeiten .

Dieses wichtige Ergebnis wurde aus der Lösung für den speziellen Fall von flachen Profilen ermittelt. Eine nähere Betrachtung der Systemgleichungen, wie sie in entkoppelter Form in die Gl.(4.2-8 u. 9) dargestellt sind, lehrt uns allerdings folgendes:

Man kann anstelle von Gl.(4.2-8 u. 9) schreiben:

$$\left(\frac{dc}{d\beta} \right)_{\alpha=\text{kons.}} = R_c \cdot \left(c \right)_{\alpha=\text{kons.}} + R_T \cdot \left(T \right)_{\alpha=\text{kons.}} \quad (4.3-39)$$

$$\left(\frac{dT}{d\alpha} \right)_{\beta=\text{kons.}} = H \cdot \left[R_c \cdot \left(c \right)_{\beta=\text{kons.}} + R_T \cdot \left(T \right)_{\beta=\text{kons.}} \right] \quad (4.3-40)$$

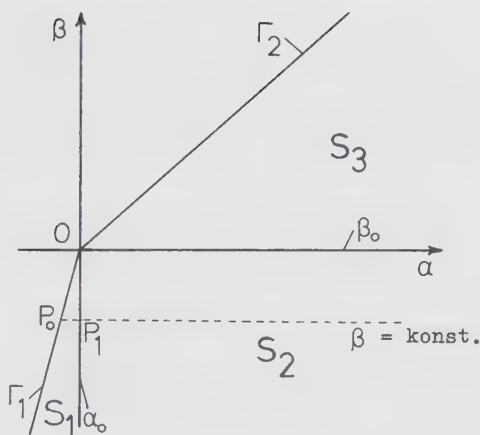
d.h. entlang der α -Linien für c und der β -Linien für T werden die Vorgänge durch gewöhnlichen Dgln. beschrieben.

Nun berücksichtigen wir , daß entlang der Randkurve Γ_1 sämtliche Randbedingungen verschwinden. Dies trifft immer zu , gleichgültig ob man flache Profile annimmt oder nicht. Im Einflußgebiet S_1 der Randkurve Γ_1 herrscht somit „Ruhe“ , hier herrscht immer noch der stationäre Zustand. Die nullte α -Linie α_0 , d.h. $\alpha = 0$, ist die Trennlinie zwischen dem ruhenden (oder stationären) Untergebiet S_1 und dem instationären Untergebiet S_2 (vgl. Abb. 4.3-5) .

Es ist offensichtlich aus Gl.(4.3-39 u. 40) , daß die System-Dgln. keine Änderung für T entlang einer α -Linie vorschreiben (es gibt keine Ableitung nach β für T . Es ist nur für c die Ableitung $dc/d\beta$ entlang einer α -Linie vorgeschrieben). Somit gilt falls am Eingang eine sprunghafte

Abb. 4.3-5

Der Übergang vom ruhen-
den Untergebiet S_1 zum
instationären Unter-
gebiet S_2 entlang einer
konstanten β -Linie .



Änderung in c und T auftritt (d.h. falls man ein c - und ein T -Signal am Eingang anwendet) entlang der α_0 -Linie:

$$\left. \begin{array}{l} (c)_{\alpha_0} \neq 0 \\ (T)_{\alpha_0} = 0 \end{array} \right\} \quad (4.3-41)$$

d.h. ein T -Signal am Eingang läuft mit der zweiten kleineren Geschwindigkeit $1/\lambda_2$ und daher findet man es nicht auf der Linie α_0 sondern auf der Linie β_0 . Dagegen läuft ein c -Signal am Eingang mit der größeren Geschwindigkeit $1/\lambda_1$ und man findet es auf der Linie α_0 .

Der Funktionsverlauf für c entlang α_0 wird nun leicht aus Gl.(4.3-39) ermittelt :

$$\left[\frac{dc}{d\beta} \right]_{\alpha_0} = R_c \cdot (c)_{\alpha_0}$$

und daraus folgt:

$$\ln (c)_{\alpha_0} = \int_0^{\beta} R_c \cdot d\beta \quad (4.3-42)$$

Man kann somit die Lösung für c und T entlang der Linie α_0 a priori bestimmen .

Im Gegensatz zur Integration der Dgl. (4.3-40) entlang einer β -Linie, z.B. der Linie $P_0 P_1$ (vgl. Abb. 4.3-5), benötigt man die Kenntnis von $(c)_\beta$; dies ist aber a priori nicht bekannt. Man kennt nur auf dem Stück $P_0 P_1$ die Lösung, nämlich $T = 0$, $c = 0$.

Zusammenfassend kann man folgendes über die Lösungsverfahren der linearen Pdgln., die sich aus der Linearisierung des Reaktionstermes ergibt, sagen:

Für die Lösung für den speziellen Fall von flachen Profilen kann man sehr leicht den Lösungs-Ansatz mit Hilfe des Riemann'schen Integrationsverfahrens anschreiben. Für spezielle Randbedingungen (z.B. c-Impuls am Ursprung 0) läßt sich dann die Lösung analytisch ermitteln. Im Allgemeinen läßt sich für beliebige Randbedingungen die Lösung numerisch ermitteln (vgl. Gl. (4.3-16, 17, 18)). Die Integration ist in diesem Fall eine gewöhnliche eindimensionale Integration und erfolgt sehr schnell.

Für den Fall von allgemeinen -nicht flachen - Profilen kann man die adjungierte Pdgl. nicht mehr so leicht lösen. Im allgemeinen läßt sich dann $\varphi(\alpha, \beta; \xi, \eta)$ nur durch numerische Integration ermitteln.

4.4 Erweiterung für den allgemeinen Fall nicht linearer Reaktionsgeschwindigkeit

Betrachtet man hier den allgemeinen Fall eines nicht linearen Reaktionstermes, erhält man aus den Vektorgleichungen (4-1 u. 2) anstatt der Pdgln. (4.2-1 u. 2) folgende Modellgleichungen:

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial x} + \mu \cdot \left[r(c+c_s, T+T_s) - r_s(c_s, T_s) \right] = 0 \quad (4.4-1)$$

$$\lambda_2 \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial T}{\partial x} - \mu \cdot H \cdot \left[r(c+c_s, T+T_s) - r_s(c_s, T_s) \right] = 0 \quad (4.4-2)$$

wobei c_s , T_s aus folgender stationären Dgl. ermittelt werden :

$$\frac{dc_s}{dx} = - \mu \cdot r_s(c_s, T_s) \quad (4.4-3)$$

$$\frac{dT_s}{dx} = \mu \cdot H \cdot r_s(c_s, T_s)$$

Bezeichnet man mit:

$$R(c, T; c_s, T_s) = \frac{r(c+c_s, T+T_s) - r_s(c_s, T_s)}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (4.4-4)$$

dann kann man die Modellgleichungen im (α, β) -Koordinatensystem ähnlich wie im Fall des linearisierten Reaktionstermes (vgl. Gl.(4.2-8 u. 9)) folgendermaßen schreiben:

$$\frac{\partial c}{\partial \beta} = R(c, T; c_s, T_s) \quad (4.4-5)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \alpha} = H \cdot R(c, T; c_s, T_s) \quad (4.4-6)$$

Man kann nun durch wiederholtes Differenzieren von Gl.(4.4-5 u. 6) ähnlich wie im Fall des linearisierten Reaktionstermes eine Pdgl. 2.Ordnung für c und T erzeugen; z.B. bekommt man durch Differenzieren der Gl.(4.4-5) nach α :

$$\frac{\partial^2 c}{\partial \alpha \partial \beta} = \frac{\partial R}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial \alpha} + \frac{\partial R}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial \alpha} \quad (4.4-7)$$

Man kann aus Gl.(4.4-5 u. 6) den R -Term eliminieren:

$$\frac{\partial T}{\partial \alpha} = H \cdot \frac{\partial c}{\partial \beta} \quad (4.4-8)$$

Einsetzen von Gl.(4.4-8) in die Gl.(4.4-7) liefert sodann:

$$L(c) \equiv \frac{\partial^2 c}{\partial \alpha \partial \beta} - R_c \cdot \frac{\partial c}{\partial \alpha} - H \cdot R_T \cdot \frac{\partial c}{\partial \beta} = 0 \quad (4.4-9)$$

wobei R_c und R_T folgende partielle Ableitungen bezeichnen:

$$R_c(c, T; c_s, T_s) = \frac{\partial R}{\partial c} \quad (4.4-10)$$

$$R_T(c, T; c_s, T_s) = \frac{\partial R}{\partial T}$$

Ganz analog findet man, daß T der selben Pögl. 2. Ordnung wie c genügt:

$$L(T) = \frac{\partial^2 T}{\partial \alpha \partial \beta} - R_c \frac{\partial T}{\partial \alpha} - H \cdot R_T \frac{\partial T}{\partial \beta} = 0 \quad (4.4-11)$$

Die Pögl.n.(4.4-9 u. 11) sind vom selben Typ wie die Pögl. (4.2-16). Der einzige Unterschied besteht in die Koeffizienten R_c und R_T . In die Gl.(4.2-16) sind R_c und R_T Funktionen von c_s und T_s allein, d.h. implizite Funktionen der Ortskoordinate x , und somit unabhängig von den Funktionswerten von c und T . Die Pögl.(4.2-16) war somit eine „streng lineare hyperbolische Dgl.“ (vgl. dazu die einschlägige Literatur, insbesondere Baule [43]). Dagegen sind in die Pögl.n.(4.4-9 u. 11) die Koeffizienten R_c und R_T sowohl Funktionen von c_s und T_s und somit ebenfalls implizite Funktionen der Ortskoordinate x , als auch von c und T . Die Pögl.(4.4-9 oder 11) ist somit eine „quasi-lineare hyperbolische Dgl.“ Wegen der Kopplung zwischen beiden Pögl.n.(4.4-9 u. 11) kann man sie nur simultan lösen, während im Gegensatz^{dazu} im Falle der streng linearen Dgl. c und T unabhängig voneinander ermittelt werden konnten.

Man kann nun genauso wie im Fall der streng linearen hyper-

bolischen Dgl. die zu Gl.(4.4-9 u. 11) adjungierten Pd. Operatoren $M(\psi)$ und $M(\vartheta)$ einführen:

$$M(\psi) \equiv \frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha \partial \beta} + \frac{\partial (R_c \psi)}{\partial \alpha} + \frac{\partial (H \cdot R_T \psi)}{\partial \beta} \quad (4.4-12)$$

$$M(\vartheta) \equiv \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \alpha \partial \beta} + \frac{\partial (R_c \vartheta)}{\partial \alpha} + \frac{\partial (H \cdot R_T \vartheta)}{\partial \beta} \quad (4.4-13)$$

Für den Fall der streng linearen Pögl. konnte man das Riemann'sche Integrationsverfahren zur Ermittlung der Lösung heranziehen. Dies war möglich, weil man a priori die adjungierte Pögl. $M(\psi) = 0$ und $M(\vartheta) = 0$ lösen konnte. Über die Randbedingungen konnte man innerhalb gewissen Grenzen frei verfügen: Man hat die Randbedingungen für die Riemann'sche Funktion (vgl.S. 75) derart ausgewählt, daß die Bestimmung von c und T aus dem Green'schen Satz erleichtert wurde. Für diesen Satz von Randbedingungen war dann die Lösung der adjungierten Pögl. eindeutig im gesamten Integrationsgebiet bestimmt.

Im Falle der quasilinearen hyperbolischen Dögl. (4.4-9 u.11) kann man allerdings die adjungierten Pögl. (4.4-12 u. 13) nicht a priori lösen, weil R_c und R_T unter anderen explizite Funktionen von c und T sind. Man kann die adjungierte Dögl. nur dann lösen, wenn man die Lösung für c und T kennt; man kann also in diesem Fall das Riemann'sche Integrationsverfahren zur Ermittlung von c und T nicht anwenden. Man kann sich aber denken, daß ein Integrationsverfahren, wie z.B. das Picard'sche Iterationsverfahren, wie dies in Courant-Hilbert, [4] Bd.II, S.319, beschrieben wird, auf die Pögl.(4.4-9, 11, 12, 13) angewandt zur Lösung von c und T bzw. ψ und ϑ führt. Man kann somit zunächst die Pögl.(4.4-9 u. 11) numerisch simultan unter den gegebenen Randbedingungen entlang der Randkurven Γ_1 und Γ_2 für c und T integrieren. Nachher werden dann unter den

Riemann'schen Randbedingungen (2) u. (3) auf S.75 ebenfalls simultan die zwei Riemann'sche Funktionen ψ und ϑ durch Integration ermittelt. Während aber im Falle des streng linearen Pd.Operators die Riemann'sche Funktionen ψ und ϑ im gesamten Integrationsgebiet damit bekannt wären und man mit deren Hilfe jeder Randbedingung längst Γ_1 und Γ_2 eine Lösung für c und T zuordnen könnte, ist das nicht der Fall bei der quasilinearen Dgl. Dabei liefert jede Lösung für c und T einen anderen Funktionsverlauf für ψ und ϑ . Da bei jedem beliebigen Satz von Randbedingungen auf den Randkurven Γ_1 und Γ_2 jeweils eine neue Lösung für c und T ermittelt wird, bedeutet dies, daß jedem Satz von Randbedingungen auf Γ_1 und Γ_2 eine neue Lösung für ψ und ϑ zugeordnet ist.

Hier sollte man bemerken, daß:

erstens die adjungierte Pdgl. als lineare Pdgl. sich immer leichter integrieren läßt als die ursprüngliche Pdgl.

zweitens die Randbedingungen für die adjungierte Pdgl. auf verschiedenen Randkurven als Γ_1 , Γ_2 vorgeschrieben sind. Deshalb ist es zweckmäßig, daß zuerst simultan c und T ausgehend von den Randkurven Γ_1 und Γ_2 ermittelt werden. Nachher werden ψ und ϑ simultan ausgehend von den Charakteristiken-Stücken PP_1 , PP_2 (vgl. S.75), wo die Randbedingungen für die adjungierte Pdgl. definiert worden sind, numerisch gelöst.

Obwohl man das Riemann'sche Integrationsverfahren zur Lösung der quasilinearen Randwertaufgabe nicht anwenden kann, kann man es dazu benutzen, um anhand der nunmehr bekannten Riemann'schen Funktionen ψ und ϑ die (nunmehr bekannten) Lösungen c und T mit Hilfe des Green'schen Satzes in Form der Gl. (4.3-8) zu schreiben. Diese Schreibweise ist besonders behilflich, weil die Lösung für c und T in Abhängigkeit von den vorgeschriebenen Randbedingungen entlang der Randkurven Γ_1 und Γ_2 gegeben ist.

So kann man ganz analog, wie im Fall der streng linearen Pdgl., zeigen, daß entlang der Randkurve Γ_1 sämtliche Randbedingungen auch im Falle der quasilinearen Pdgl. ver-

schwinden. Somit ist die Lösung im Einflußgebiet der Randkurve Γ_1 gleich Null. Das Untergebiet S_1 ist also auch für den Fall der quasilinearen Pdgl. ein „Ruhegebiet“.

Somit kann man anschließend die gleichen Überlegungen, wie im Falle der streng linearen Pdgl., aufstellen, um zu den Schluß zu kommen, daß die Lösung entlang der α_0 -Linie a priori bekannt ist, nämlich (gemäß Gl.(4.4-5 u. 6)) :

$$(T)_{\alpha_0} = 0 \quad (4.4-14)$$

$$(c)_{\alpha_0} = \int_0^{\beta} R(c, T=0; c_s, T_s) \cdot d\beta \quad (4.4-15)$$

Gl.(4.4-15) beschreibt die Front der Konzentrationswelle. Offensichtlich setzt Gl.(4.4-15) keine Begrenzung der Größe des Signals. Man kann ein beliebig großes Signal anwenden, und es muß nicht klein sein, wie es für die Linearisierung des Reaktionstermes erforderlich war. Man erkennt also die Bedeutung der Linie α_0 für die Bestimmung von reaktionskinetischen Parametern.

4.5 Einige zusätzliche Aussagen über die Sprung-Signale entlang der Charakteristiken-Linien α_0 und β_0 für den Fall von flachen Profilen

Gesucht wird die Steigung $\frac{\partial T}{\partial \tau}$ entlang der Linie α_0 für den Fall, daß am Reaktoreingang ein c-Sprungsignal angewendet wird.

Im Anhang 4A8 wird bewiesen, daß:

$$\left[\frac{\partial T}{\partial \tau} \right]_{\alpha_0} = c_0 \cdot H \cdot R_c \cdot \exp \left[-R_c (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot x \right] \quad (4.5-1)$$

Gl.(4.5-1) ist sehr wichtig, weil sie die Anfangssteigung des sekundären T-Signals für verschiedenen Punkte entlang des Reaktors liefert. Da gewöhnlich

$$R_c \equiv \frac{\partial R}{\partial c} > 0 \quad (4.5-2)$$

ist (bekanntlich ist $\lambda_2 > \lambda_1$), folgt somit, daß bei wachsendem x die Anfangssteigung um den Faktor

$$\exp \left[- R_c \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot x \right]$$

gedämpft wird. So besitzt die Anfangssteigung des sekundären T-Signals am Reaktoreingang ihren maximalen Wert. Daraus ergibt sich das Bild in Abb.4.5-1

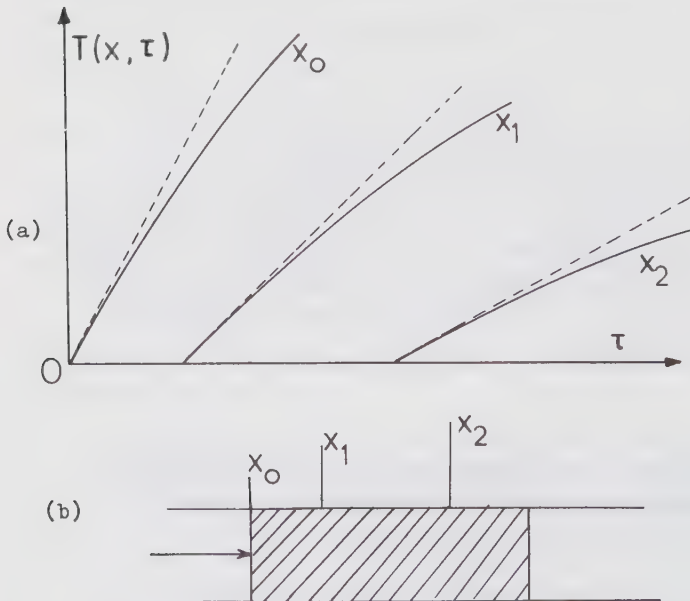


Abb. 4.5-1 Mögliche sekundäre T-Signale an verschiedenen axialen Positionen ; (a) die Signalverläufe (b) die axiale Positionen der Thermoelemente.

Ein derartiger Sachverhalt ist zu erwarten , weil nämlich am Reaktoreingang das primäre c-Signal am größten ist und fortschreitend entlang des Reaktors gedämpft wird ; somit besitzt die Reaktionsgeschwindigkeit (falls $R_c > 0$ ist) ihren maximalen Wert am Reaktoreingang . Damit ist aber die Wärmeentwicklung , welche mit dem primären c-Signal gekoppelt ist , am Reaktoreingang am größten ; somit ist auch die Steigung des sekundären T-Signals am Reaktoreingang am größten. Dieser Sachverhalt muß deshalb für beliebig große c-Signale gelten . Bemerkung: Dies hat sich auch experimentell bestätigt , wie man aus Abb.4.5-2 erkennt. Dort sind zwei sekundäre T-Signale gezeigt, die in zwei verschiedenen axialen Positionen im Reaktor (der später im Kap. 7 beschrieben wird) aufgenommen wurden . Die Signale entstanden bei einem Konzentrations-Sprung am Reaktoreingang. Hier ist man nur an die Anfangssteigung der T-Signale interessiert, auf die gesamte Übergangsfunktion sei nicht näher eingegangen .

Man kann sehr leicht beweisen , daß der Übergang quer zur Linie β_0 ein Knicken in den cc-Signal und Tc-Signal erzeugt. Man kann ebenfalls leicht den Sprung in der 1. Ableitung $\partial c / \partial t$ oder $\partial T / \partial t$ entlang der β_0 -Linie berechnen und sich überzeugen , daß der Sprung negativ ist .

Im Anhang 4A9 wird schließlich bewiesen , daß falls man am Reaktoreingang ein T-Signal anwendet , dieses primäre T-Signal entlang der Linie β_0 wandert . Ist T_0 das Sprung-Signal am Reaktoreingang , dann ist das primäre T-Signal an einer Stelle x im Reaktor um den Faktor $\exp \left[H \cdot R_T \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot x \right]$ gedämpft , d.h.

$$(T)_{\text{primär}; \beta=0} = T_0 \cdot \exp \left[H \cdot R_T \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot x \right] \quad (4.5-3)$$

Obwohl aber dieses primäre T-Signal sehr langsam längst des Systems wandert , erzeugt es auf seinem Weg durch den Reaktor ein sekundäres schnellere c-Signal. Somit passiert es , daß ,

obwohl das primäre T-Signal noch nicht am Reaktoreingang angekommen ist, seine Auswirkung, nämlich das sekundäre c-Signal schon sehr früh im Reaktorausgang beobachtet wird. Da jedes c-Signal sekundär wiederum ein T-Signal erzeugt, erhält man gleichzeitig mit dem sekundären c-Signal auch ein sekundäres T-Signal. Im Anhang 4A9 ist bewiesen, daß (für den Fall von flachen Profilen und kleinen Signal-Pegeln, womit der Zustand im Reaktor bis zur Ankunft der primären T-Welle am Ausgang praktisch nicht verändert wird) der Sprung im T-Signal entlang der Linie β_0 gleich dem gedämpften primären T-Signal nach Gl.(4.5-3) ist.

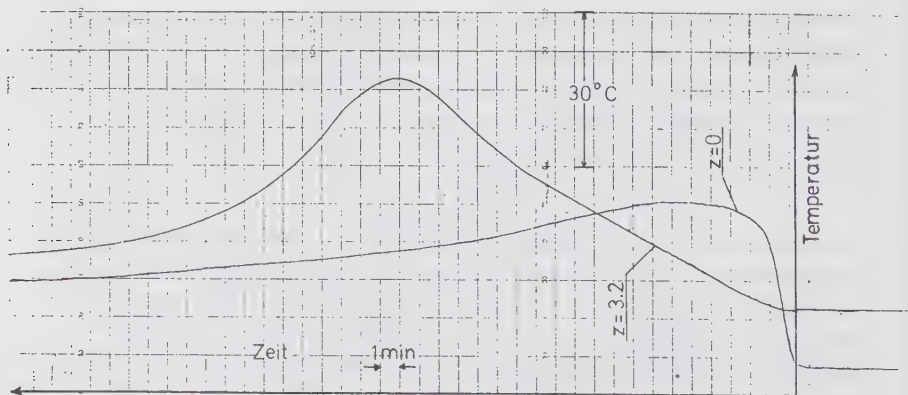


Abb.4.5-2 Sekundäre T-Signale bei einem c-Sprung-Signal (CO 20 vol.% in konstanten 40 vol.% H_2O ; hierzu vgl. Kap. 7 u. 9) am Reaktoreingang für einen Reaktor mit der Länge der Katalysatorschicht $Z=4.5$ cm. Das erste Thermoelement liegt am Reaktoreingang, bei $z=0$, das zweite gegen Ende des Reaktors, bei $z=3.2$ cm (Reaktortemperatur ca. $210^\circ C$).

Kapitel 5

Zusammenfassung der theoretischen Untersuchungen und Folgerung für die Experimentiertechnik

In den vorangegangenen Kapiteln 2, 3 und 4 wurden einige theoretische Untersuchungen angestellt, um das dynamische Verhalten des Festbettreaktors mit Hilfe von mathematischen Modellen zu beschreiben. So wurde zunächst im Kapitel 2 ein eindimensionales heterogenes Propfenströmungs-Modell eingeführt, um die dynamischen Vorgänge, welche in einem reellen Reaktorsystem ablaufen, zu beschreiben. Auf zweidimensionale Modelle bzw. auf Modelle mit einem radialen Geschwindigkeitsprofil wurde zunächst verzichtet, weil in diesem Fall das Problem erheblich erschwert wird, so daß eine analytische Aussage überhaupt nicht möglich ist.

Da aber selbst ein solches heterogenes Propfenströmungs-Modell 2. Ordnung sehr schwierig zu handhaben ist, wurde in einer zweiten Modellvereinfachung angenommen, daß die axialen Stoff- und Wärme-Dispersionskoeffizienten vernachlässigbar sind, was praktisch für kurze * Reaktoren zutrifft. Das somit erhaltene heterogene Pfropfenströmungs-Modell 1. Ordnung gehört zu der Klasse der "total hyperbolischen" Systeme von Pdgln. Diese Systeme lassen sich numerisch relativ leicht mit Hilfe des Charakteristiken-Verfahrens nach Acrivos [23] lösen.

Um das Verhalten derartiger Systeme nach Möglichkeit allgemein zu verstehen, wurde das Modell weiter vereinfacht, indem man angenommen hat, daß der Stoff- und Energieaustausch zwischen Partikel und Fluid sehr schnell erfolgt (dies kann man z.B. durch die Wahl von kleinen Partikeln und hoher Durchströmungsgeschwindigkeit erreichen) und daß die Reaktion ohne die Bildung von Oberflächen-Adsorptionskomplexen stattfindet. In diesem Fall bekommt man als Modellgleichungen ein hyperbolisches System von zwei Pdgln. 1. Ordnung. Dieses System ist leicht zu handha-

* In dieser Arbeit werden Laborreaktoren betrachtet, die meistens kurz sind. Dies scheint scheinbar in Widerspruch zu der weitverbreiteten Meinung zu stehen, daß nämlich lange Reaktoren auch große Bo- (oder Pe-) Zahlen bedeuten, womit der Einfluß der axialen Dispersion kleiner wird. Jedoch ist offensichtlich, daß ein Eingangssignal desto stärker verfälscht wird, je länger der Reaktor ist.

ben und man kann einige Aussagen über die Form der Lösung machen .

Zunächst sind die zwei Eigenwerte des Systems λ_1 und λ_2 reell und durch folgende Beziehung

$$\lambda_1 = 1 + \varepsilon_p \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}$$

$$\lambda_2 = 1 + \left[\varepsilon_p + \frac{(1 - \varepsilon_p) \cdot \rho_s \cdot c_s}{\rho_f \cdot c_f} \right] \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (5-1)$$

mit den Eigenschaften des Systems verknüpft .

Dabei sind:

ρ_f, c_f Eigenschaften des Reaktionsgemisches (Dichte und spezifische Wärme)

ε Eigenschaft der Schüttung (Porosität)

$\rho_s, c_s, \varepsilon_p$ Eigenschaften des Katalysatorkorns (Dichte, spezifische Wärme, innere Porosität)

Die zwei reellen Eigenwerte λ_1 und λ_2 schreiben zwei Wellen vor: Die eine Welle wandert mit einer Geschwindigkeit $1/\lambda_1$ und die zweite mit einer Geschwindigkeit $1/\lambda_2$. Für das betrachtete Reaktionssystem liegt der Quotient $\rho_s \cdot c_s / \rho_f \cdot c_f$ in der Größenordnung von 10^3 . Somit liegen die zwei Eigenwerte weit voneinander und die zwei Wellen lassen sich gut unterscheiden.

Jeder Vorgang , der im Reaktor stattfindet , ist somit ein doppelter Wellenvorgang . Ein Beobachter , der an einem beliebigen Punkt im Reaktor , z.B. am Reaktorausgang , den Ablauf der Vorgänge registriert , empfängt die Signale in verschiedenen Zeitpunkten: die erste Welle liegt auf der Charakteristik α_0 , die zweite auf der Charakteristik β_0 .

Falls man am Reaktoreingang ein c- und ein T-Signal anwendet , läuft das primäre c-Signal entlang der Charakteristik α_0 und das primäre T-Signal entlang der Charakteristik β_0 . Dies wurde im Kap. 4 für den allgemeinen Fall eines nicht linearen Reaktionstermes gezeigt. Somit sind die Charakteristiken α_0 und β_0 die Wanderungslinien für die primären c- und T-Signale .

Hätte es sich um ein System gehandelt , bei dem keine Reaktion stattfindet , dann wäre durch die beiden primären c- und T-Si-

gnale das Geschehen vollständig beschrieben . Die Eingangssignale würden dann ungedämpft durch den Reaktor wandern. Da dann keine Kopplung zwischen Konzentration und Temperatur existiert , hätten die primären Signale keinen sekundären Effekt verursacht .

Falls aber im System eine Reaktion abläuft , sind Konzentration und Temperatur durch den Reaktionsterm miteinander gekoppelt . Dabei werden wegen der Reaktion die primären Signale beim Wandern längs des Reaktors gedämpft . Aus diesen Gründen ist das Geschehen viel komplizierter . So erzeugt jedes primäre c- oder T-Signal sekundär ein T- oder ein c-Signal . Betrachtet man z.B. den Fall , daß am Reaktoreingang ein c-Sprungsignal aufgegeben wird , dann findet man längst der Charakteristik α_0 die Front des primären Konzentrationssignals. Auf der Charakteristik α_0 ist wiederum das sekundäre T-Signal gleich Null . Die Dämpfung des primären c-Signals , die man als Dämpfung der Signalfont feststellt , hängt allein von der Reaktionsgeschwindigkeit und von dem stationären Ausgangszustand (stationäre Konzentration und Temperaturprofile) ab . Theoretisch gibt es keine Grenze für die Größe des Eingangssignals. Falls man z.B. am Reaktoreingang einen idealen Konzentrationssprung vorgibt, wird am Reaktorausgang ein durch die Reaktion gedämpfter idealer Konzentrationssprung festgestellt. In der Praxis ist es allerdings nicht möglich , einen idealen Sprung zu erzeugen . Ferner weiß man , daß das sekundäre T-Signal genauso schnell wie das primäre c-Signal durch das System wandert . (Die Front des sekundären T-Signals bleibt allerdings gleich Null .) Erfahrungsgemäß weicht ein Sprungsignal desto mehr vom idealen ab, je größer dies ist . Auch ist das sekundäre T-Signal desto größer , je größer die Dämpfung des primären c-Signals ist . Die Dämpfung des primären c-Signals ist bei einer gegebenen Reaktortemperatur desto größer , je größer das Eingangs-c-Signal ist (gemeint ist die absolute und nicht die relative Dämpfung) und bei gegebener Signalgröße desto kleiner , je kleiner die Reaktortemperatur ist. Steht z.B. ein nicht ideales Sprungsignal zur Verfügung , muß man unter Berücksichtigung dieser Faktoren die Signalgröße beschränken . Ein anderer Grund , der zur Verfälschung eines idealen Sprungsignals führt , ist die Tatsache , daß bei realen Systemen wegen der axialen Dispersion eine Spreizung des ursprünglichen Signals stattfindet . Wie im Kap. 4 gezeigt wur-

de , steigt in diesem Fall das sekundäre T-Signal bei wachsender Reaktorlänge langsamer vom Wert Null aus an. Somit ist der Einfluß des sekundären T-Signals geringer dort , wo die Signalfont wegen der axialen Dispersion am meisten vom idealen Sprung abweicht .

Man kann also aus der Dämpfung der Front eines c-Sprungsignals und aus dem stationären Konzentrations- und Temperatur-Verlauf wertvolle Informationen über die Reaktionskinetik erhalten. Die Auswertung der Signalfont ist besonders dafür geeignet , weil sie in einfacher Weise Information über die Kinetik enthält , während die Auswertung des eingeschwungenen Zustands , z.B. wegen der Überlagerung von primären und sekundären Effekten , sehr kompliziert ist . Allerdings muß man einen höheren experimentellen Aufwand in Kauf nehmen . Es bedarf im allgemeinen einer weniger aufwendigen Experimentiertechnik zur Messung eines stationären oder eingeschwungenen Signals als zur Registrierung des primären c -Signals . Zur Messung der Signalfont der Konzentration benötigt man im allgemeinen sehr schnelle Analysengeräte .

Betrachtet man nun den Fall , daß am Reaktoreingang ein T-Signal vorgegeben wird , dann weiß man (vgl. Kapitel 4) , daß das primäre T-Signal längs der Charakteristik β_0 wandert und daher langsamer als das primäre c-Signal ist . Das primäre T-Signal erzeugt aber ein sekundäres c-Signal , welches mit der Geschwindigkeit $1/\lambda_1$ läuft und daher schneller als das primäre T-Signal ist und deshalb die primäre T-Signalfont überholt . Da jedes c-Signal wegen der Kopplung der Konzentration mit der Temperatur sekundär ein T-Signal erzeugt , geschieht es , daß das primäre T-Signal zwei sekundäre (ein c-Signal und ein T-Signal) erzeugt , die schneller als das primäre selbst sind . Somit erfährt aber das primäre T-Signal bei seinem Weg durch den Reaktor einen Zustand , der verschieden von dem stationären Konzentrations- und Temperatur-Ausgangszustand ist . Daher ist es ungeeignet , das primäre T-Signal zu Untersuchungen der Reaktionskinetik heranzuziehen . Um das primäre T-Signal auswerten zu können , muß man die Pdgln. samt ihren Randbedingungen lösen , während im Falle des primären c-Signals eine gewöhnliche eindimensionale Integration allein nötig ist . Es gibt aber noch einen Grund , der die Benutzung von Temperatur-Eingangssignalen unrentabel macht. Der Grund liegt darin , daß es fast

unmöglich ist , einen technischen Reaktor zu bauen , der absolut adiabatisch für die Wärme ist . Deshalb wird ein T-Signal sowohl von der Reaktion als auch wegen des Wärmeübergangs an die Wand gedämpft . Hingegen ist jede technische Reaktorwand undurchlässig für die Materie ; ein c-Signal wird beim Wandern längs der Katalysatorschicht also allein von der Reaktion gedämpft .

Wie wir gesehen haben , ist das Geschehen im System rechts der Charakteristiken-Linie α_0 , d.h. nach der Front des primären c-Signals , äußerst kompliziert . Der Zustand rechts des Ruhegebietes ist das Ergebnis der Überlagerung von mehreren Wellenvorgängen . Im eingeschwungenen Zustand schließlich , d.h. nach Ablauf unendlich langer Zeit , wird eine unendliche Anzahl von einzelnen Wellen überlagert . Durch derartige Überlagerung einer unendlichen Anzahl von einzelnen Wellen entsteht der eingeschwungene Zustand bei Anwendung von periodischen Signalen der Form $\exp(j\omega t)$, den wir ausführlich im Kapitel 3 untersucht haben . Wie wir gesehen haben , besitzen die Übertragungsfunktionen eine spirale Form , welche charakteristisch für die Systeme mit verteilten Parametern ist . Auffallend dabei ist es , daß das asymptotische Verhalten bei $\omega \rightarrow \infty$ (vgl. Abschnitt 3.312) mit dem Verhalten auf der Linie α_0 übereinstimmt. Dies bedeutet , daß bei sehr großen Frequenzen eine Trennung zwischen der Reaktionskinetik und der Hydrodynamik erreicht wird . Bei Schwingungen mit hoher Frequenz schwingt zwar der hydrodynamische Anteil des Systems , der reaktionskinetische Anteil bleibt dagegen träge und schwingt nicht mit . Während somit bei kleinen und mittleren Frequenzen das Geschehen äußerst kompliziert ist , weil die Hydrodynamik mit der Reaktionskinetik in recht komplexer Weise miteinander verknüpft worden ist und eine Auswertung nur mit Hilfe von großem rechnerischem Aufwand möglich ist , enthält das asymptotische Verhalten bei $\omega \rightarrow \infty$ eine sehr einfache, aufschlußreiche Information über die Reaktionskinetik . Hier sollte allerdings betont werden , daß bei $\omega \rightarrow \infty$ die sekundären Signale gegen Null streben . Die Amplituden A_{Tc} und A_{cT} werden bei sehr großen Frequenzen praktisch Null . Dies hat zur Folge , daß bei sehr großen Frequenzen aus einem Eingangs-c-Signal allein ein gedämpftes Ausgangs-c-Signal entsteht und aus einem Eingangs-T-Signal allein ein Ausgangs-T-Signal ent-

steht . Die Dämpfung hängt in beiden Fällen allein von der Reaktionskinetik und von dem stationären Ausgangszustand ab und ist frequenzunabhängig . Das gleiche trifft auch , wie wir gesehen haben , auf das primäre c-Signal zu , nicht aber auf das primäre T-Signal . Falls man also am Systemeingang ein periodisches c-Signal anwendet, stimmt die Dämpfung an der Signalfont mit der Dämpfung bei $\omega \rightarrow \infty$ überein. Dies ist bei einem periodischen T-Eingangs-Signal nicht der Fall, allerdings läßt sich das T-Signal bei $\omega \rightarrow \infty$ leichter auswerten , weil es allein vom stationären Ausgangszustand abhängt .

Diese Erkenntnis kann man ausnutzen , um je nach den zur Verfügung stehenden experimentellen Möglichkeiten entweder das primäre c-Signal oder das asymptotische Verhalten bei $\omega \rightarrow \infty$ von c- und T-Signal auszuwerten . Dabei gilt allerdings wiederum der Einwand , daß bei T-Signalen der Einfluß von Wärmeverlusten an die Wand in die Signal-Dämpfung eingeht ; somit ist es nicht immer zu empfehlen , mit T-Signalen zu arbeiten .

Wie wir gesehen haben , ist das Verhalten des Systems bei kleinen und mittleren Frequenzen sehr kompliziert . Während bei gro- ßen Frequenzen das Ausgangs-Signal praktisch dem primären Si- gnal gleichzusetzen ist , setzt sich das Ausgangs-Signal bei kleinen und mittleren Frequenzen aus primären und sekundären Si- gnalen zusammen . Sehr interessant ist dabei das Verhalten bei

$\omega \approx \omega_0$, der charakteristischen Frequenz

(vgl. dazu Abschnitt 3.313) . In diesem Fall ist die Phasenver- schiebung φ_{ce} für beliebige Reaktorlänge gleich Null. Dies be- deutet , daß bei $\omega \approx \omega_0$ das eingeschwungene cc-Signal auf der gesamten Reaktorlänge in Phase zum Eingangs-Signal steht . Dies entspricht einer stehenden Welle , deren eines Ende sich am Re- aktoreingang frei bewegen kann und deren anderes Ende bei $x = +\infty$ fixiert bleibt und deren halbe Wellenlänge $+\infty$ ist . Die Abb. 5.1 zeigt den Zustand bei $\omega \approx \omega_0$ in einem unendlich langen Rohr bei verschiedenen Zeitpunkten.

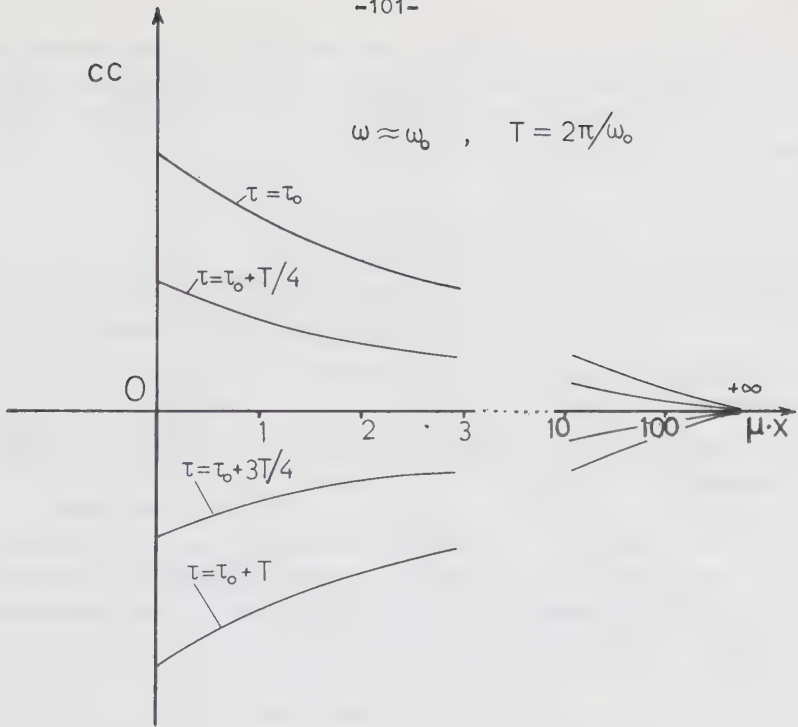


Abb. 5.1 Eingeschwungenes cc-Signal bei $\omega = \omega_0$

Es wäre natürlich durchaus denkbar, daß man dieses charakteristische Verhalten zu reaktionskinetischen Untersuchungen heranzieht. Allerdings hat sich anhand eines Beispiels gezeigt (vgl. dazu Abschnitt 3.321), daß bei Frequenzen in der Nähe von ω_0 das Unterscheidungsvermögen für die Phasenverschiebung φ_{cc} für kurze Reaktoren sehr klein ist (z.B. ca. 5 bis 6 Grad bei gewöhnlichen Laborreaktoren). Somit kann man mit der verfügbaren Experimentiertechnik die charakteristische Frequenz ω_0 nicht genau messen; man braucht dafür ein sehr präzises Instrument bzw. der übliche experimentelle Fehler muß klein sein. Bei langen Reaktoren (oder bei langen Verweilzeiten) könnte man zwar die Frequenz ω_0 genauer ermitteln, allerdings weicht dann mit Sicherheit unsere Modellvorstellung vom reellen System wegen der axialen Dispersion erheblich ab.

Einen ebenfalls interessanten Sachverhalt zeigt das System für den Fall von rationalen Eigenwerten . Dieser Fall tritt auf , falls eine gewisse Parameterkonstellation zustandekommt , bei der

$$\frac{\partial r}{\partial c} \cdot \frac{\partial r}{\partial T} = 0$$

(vgl. dazu Abschnitte 3.311, 3.312 und das Beispiel 3.314) . In diesem Fall tritt eine relative Verzerrungsfreiheit auf:

Falls $\frac{\partial r}{\partial c} = 0$, dann bleibt das primäre T-Signal das eingeschwungene T-Signal .

Falls $\frac{\partial r}{\partial T} = 0$, dann bleibt das primäre c-Signal das eingeschwungene c-Signal .

Die primären Signale sind aber bekanntlich verzerrungsfrei , d.h. deren Amplitude ist frequenzunabhängig und allein durch die Reaktionskinetik gedämpft , während deren Phasenverschiebung frequenzabhängig ist , aber nicht von der Reaktionskinetik abhängt . Die Phasenverschiebung hängt allein von der Hydrodynamik und der Frequenz ω ab.

Zur besseren Übersicht sind die wichtigsten Signale zur Ermittlung der Reaktionskinetik in der Tab. 5-1 zusammengefaßt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Geschehen auf der Konzentrations-Frontwelle identisch mit einem Ausschnitt aus der Übergangsfunktion ist, welche man erhält, wenn die Relaxationsmethode (vgl. [6]) auf der gleichen (reversible) Reaktion in einem diskontinuierlichen Reaktor angewandt wird. Die Charakteristiken besitzen also die Bedeutung, welche die Zeitkoordinate bei den diskontinuierlichen Systemen hat .

Art des Signals	CC-Signal	TT-Signal
Sprung-Signale	Die Dämpfung der Signalfont hängt nur von der Reaktionskinetik und vom stationären Ausgangszustand ab.	Die Signalfont wird zusätzlich von der Hydrodynamik und vom Übergangsverhalten des Reaktors beeinflusst.
Periodische Signale (a) bei $\omega \rightarrow \infty$	Die Dämpfung des C- und des T-Signals hängt nur von der Reaktionskinetik und vom stationären Ausgangszustand ab.	
(b) bei $\omega \approx \omega_0$	stehende C-Welle fixiert bei $x = +\infty$ frei bewegl. bei $x = 0$	_____

Tab. 5-1

Grundsätzl. Abhängigkeiten dynamischer Antworten bei Rohrreaktoren (homogen bzw. pseudohomogen)

Um die geeignete Experimentiertechnik auszuwählen, ist es zweckmäßig, die Hydrodynamik von der Kinetik zu trennen. Dies kann man entweder auf der Signalfont längs der Charakteristikenlinie α_0 oder beim asymptotischen Einschwingen des Systems ($\omega \rightarrow \infty$) erreichen. Beide Verfahren benötigen sehr schnelle Analyseninstrumente.

Für diese Arbeit stand ein Massenspektrometer und ein Konzentrations-Sprung-Generator zur Verfügung. Das Massenspektrometer gestattet eine sehr schnelle Analyse des Reaktionsgemisches, die Forderung nach einem schnellen Analysengerät wurde also damit erfüllt. Als Experimentiertechnik wurde daher die Anwendung von c-Sprung-Signalen und deren Auswertung auf die Signalfont längs der Charakteristikenlinie α_0 bevorzugt.

Kapitel 6

Erweiterung der bisherigen theoretischen Abhandlung auf ein heterogenes Reaktions-System

Im Kap. 5 wurde eine Experimentiertechnik ausgewählt und vorgeschlagen, um einphasige oder pseudohomogene Reaktions-Systeme zu untersuchen. Diese Technik besteht darin, Konzentrations-Sprung-Signale am Reaktoreingang aufzugeben und die Dämpfung der Signalfront am Reaktorausgang zu messen. Die Dämpfung der Signalfront hängt allein von der Reaktionskinetik und vom stationären Konzentrations- und Temperatur-Ausgangs-Zustand ab, welcher entlang des Reaktors vor Aufgabe des Signals herrscht. Dadurch wird die Auswertung der Meßergebnisse erheblich vereinfacht und außerdem die Trennung der Hydrodynamik von der Reaktionskinetik erreicht.

In diesem Kapitel wird nun das Übergangs-Verhalten einiger heterogen - katalytischer Reaktions-Systeme analysiert. Eine heterogen - katalytische Reaktion läuft bekanntlich in mehreren einzelnen Teilschritten ab. Das Ziel der nachfolgenden Analyse ist es nun, zu zeigen, erstens: daß man aus der Form der Antwort-Signale wertvolle Informationen über die einzelnen Teilschritte gewinnen kann; zweitens: daß es möglich ist, die vorgeschlagene Experimentiertechnik, d. h., die Auswertung der Signalfront, auch bei heterogenen Reaktions-Systemen anzuwenden, und drittens: daß die einzelnen Teilschritte getrennt studiert werden können.

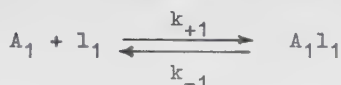
Bei einer heterogenen katalytischen Reaktion wird ein Teil oder sämtliche Reaktanden zunächst auf der Katalysator-Oberfläche adsorbiert. Somit sind einige der Teilschritte reine Sorptions-Teilschritte. Aus den Oberflächen-Komplexen entstehen dann entweder durch direkte Umwandlung oder durch Reaktion mit der Gasphase die Reaktionsprodukte, die sich wiederum in adsorbiertem oder nicht adsorbiertem Zustand befinden.

In den nachfolgenden Abschnitten wird das Übergangs-Verhalten einzelner Sorptions-Teilschritte ohne und mit Reaktion analysiert. Dabei wird immer, wie bisher, vorausgesetzt, daß Film-

und Porendiffusion keinen signifikanten Einfluß haben (dies erreicht man in der Praxis durch die Auswahl von hohen Re-Zahlen und kleinen Partikelgrößen), und ferner daß keine radialen Geschwindigkeits- und Konzentrations-Gradienten existieren. In diesem Kapitel betrachten wir Konzentrations-Sprung-Signale von 0 % Vol. auf c oder von c auf 0 % Vol.

6.1. Das Übergangs-Verhalten eines Sorptions-Teilschrittes ohne Reaktion

Es wird hier eine Langmuir-Hinshelwood-Kinetik zugrundegelegt. Betrachten wir folgenden Sorptions-Teilschritt:



Dabei bedeuten A_1 ein Reaktand in der Gasphase, l_1 ein aktives Zentrum und $A_1 l_1$ den Oberflächen-Komplex von A_1 in der Festphase. Ferner werden bezeichnet:

- mit c die Konzentration in der Gasphase, [mol/lit]
- mit n die Konzentration in der Festphase, einfach indiziert für das nicht belegte aktive Zentrum S_1 und doppelt indiziert für das belegte aktive Zentrum $A_1 l_1$, [mol/lit]
- mit r_1 die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Sorptions-Teilschrittes, [mol/(lit · sec)] und
- mit H_1 die Sorptionswärme, [cal/mol]

Die Material- und Energie-Bilanzen für diesen Sorptions-Teilschritt liefern dann:

Materialbilanz:

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \frac{\partial c_1}{\partial x} + \mu \cdot r_1 = 0 \quad (6.1 - 1)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial \tau} + \tau_o \cdot r_1 = 0 \quad (6.1 - 2)$$

$$\frac{\partial n_{11}}{\partial \tau} - \tau_o \cdot r_1 = 0 \quad (6.1 - 3)$$

Energiebilanz:

$$\lambda_2 \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial T}{\partial x} - \mu \cdot H_1 r_1 = 0 \quad (6.1 - 4)$$

wobei

$$r_1 = k_{+1} \cdot c_1 \cdot n_1 - k_{-1} \cdot n_{11} \quad (6.1 - 5)$$

und

$$n_1 + n_{11} = N_1 \quad (6.1 - 6)$$

mit N_1 der maximalen Konzentration des aktiven Zentrums l_1 in der Festphase. N_1 ist somit eine Funktion der Temperatur und der Beschaffenheit der Katalysatoroberfläche, d. h., ist abhängig von der spezifischen Oberfläche und vom Alterungs-Zustand. N_1 ist in der Regel eine sehr kleine Zahl (nach Kobayashi, Kobayashi: [10, 35, 36] z. B. muß N_1 ca. 10^{-4} mol/gr Katalysator betragen).

Mit Hilfe der Gleichung (6.1 - 6) lassen sich nun die zwei Pd gln. (6.1 - 2, 3) zu einer reduzieren.

Man bemerkt außerdem, daß der stationäre Zustand bei einem Sorptions-Vorgang immer der Gleichgewichts-Zustand sein muß; nach Gl. (6.1 - 2) muß z. B. im stationären Zustand $\partial n_{1s} / \partial \tau = 0$, also $r_{1s} = 0$. Wendet man dieses Ergebnis auf Gl. (6.1 - 1 u. 4) an, dann erhält man z. B. für den Fall eines Konzentrations-Sprungs:

$$c_{1s}(x) = c_{10}$$

$$T_s(x) = T_0(x)$$

mit c_{10} als Konzentration am Reakt oreingang und $T_0(x)$ als stationäre Ausgangs-Temperaturprofil. (Der Index s bedeutet die Werte im stationären Zustand). Leicht findet man daß:

$$n_{1s} = \frac{N_1}{N_1 + K_1 \cdot c_{1s}} \quad (6.1 - 7)$$

$$n_{11s} = \frac{K_1 \cdot c_{1s}}{N_1 + K_1 \cdot c_{1s}} \quad (6.1 - 8)$$

wobei

$$K_1 = \frac{k_{+1}}{k_{-1}} \quad (6.1 - 9)$$

die Gleichgewichts-Konstante des Sorptions-Schrittes ist. Erfahrungsgemäß ist die Sorptionswärme gering, außerdem ist die adsorbierte Menge ebenfalls gering, somit kann man das Übergangs-Verhalten eines Sorptions-Teilschrittes ohne Reaktion als isotherm betrachten. Zur Beschreibung des Übergangs-Verhaltens genügen somit die Pögl. (6.1 - 1) und eine der Pögl. (6.1 - 2 u. 3). Als stationärer Ausgangs-Zustand wird hier ein beliebiges Temperaturprofil $T_0(x)$ und eine Konzentration $c_1 = 0$ vorausgesetzt. Somit lauten die Anfangs- und Randbedingungen folgendermaßen:

$$\left. \begin{array}{l} \tau = 0 \quad \mu_1(0, x) = 0, T(0, x) = T_0(x) \\ x = 0 \quad c_1(0, \tau) = c_{10} \end{array} \right\} \quad (6.1 - 10)$$

Durch die Auswahl der Charakteristiken α und β :

$$\left. \begin{array}{l} \alpha = \tau - \lambda_1 \cdot x \\ \beta = x \end{array} \right\} \quad (6.1 - 11)$$

erhält man dann aus Gl. (6.1-1 u.3) :

$$\frac{\partial c_1}{\partial \beta} = -\mu \cdot r_1 \quad (6.1 - 12)$$

$$\frac{\partial n_{11}}{\partial \alpha} = \tau_0 \cdot r_1 \quad (6.1 - 13)$$

Die Anfangs- und Randbedingungen gemäß Gl.(6.1-10) lauten nun:

Auf der Randkurve Γ_1 :

$$\alpha + \lambda_1 \beta = 0 \quad (6.1 - 14)$$

gilt

$$c_1 = 0, T = T_0(\xi) \quad (6.1 - 15)$$

Auf der Linie Γ_2 :

$$\beta = 0 \quad (6.1 - 16)$$

gilt

$$c_1 = c_{10} \quad (6.1 - 17)$$

Die somit erhaltene Anfangs- und Randwertaufgabe läßt sich numerisch nach dem Charakteristiken-Verfahren nach Acrivos [23] integrieren.

Ohne auf die Lösung hier näher einzugehen, kann man sich leicht überzeugen, daß sie die Form in Abb. 6.1 - 1 und 6.1 - 2 haben muß. Die gestrichelte Linie in Abb. 6.1 - 1 ist die Dämpfung der Signalfont, auf der Charakteristik α_0 und gleichzeitig der geometrische Ort der Spitzen der primären Signale.

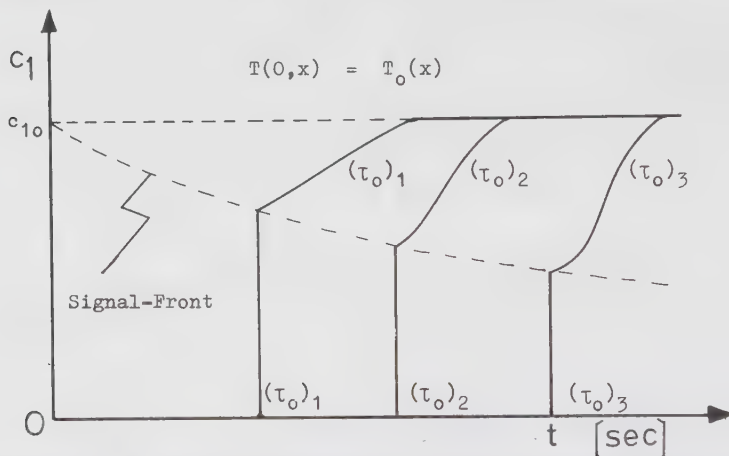


Abb. 6.1 - 1 Übergangs-Verhalten eines Sorptions-Teilschrittes ohne Reaktion bei einem Konzentrations-Sprung und bei drei verschiedenen Verweilzeiten $(\tau_0)_1$, $(\tau_0)_2$, $(\tau_0)_3$.

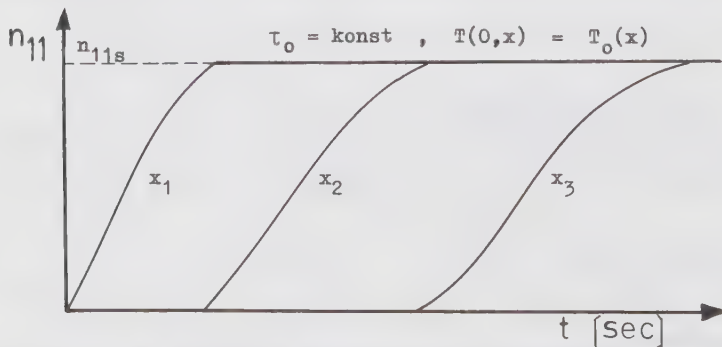


Abb. 6.1 - 2 Übergangs-Verhalten eines Sorptionsteilschrittes ohne Reaktion. Antwort der Festphase in drei verschiedenen axialen Positionen x_1 , x_2 , x_3 .

Die Steigung, mit welcher das sekundäre vom primären Signal aus ansteigt, hängt mit der Dämpfung des primären Signals zusammen. Das gleiche gilt für die Steigung des Signals aus der Festphase in Abb. 6.1 - 2: die Steigung nimmt von links nach rechts wegen der Dämpfung des primären Signals ab. Signale aus der Festphase können z. B. durch Registrieren der ^{elektr.}Leitfähigkeit des Katalysators erhalten werden (vgl. dazu [10, 11, 35]), dies wird allerdings in der vorliegenden Arbeit nicht praktiziert werden. Signale aus der Gasphase in der Form der Abb. 6.1 - 1 sind sehr interessant, weil sie es erlauben, die adsorbierte Menge im Katalysator zu ermitteln. Die vom Katalysator adsorbierte Gasmenge hängt nämlich mit der Fläche F in Abb. 6.1 - 3 zusammen.

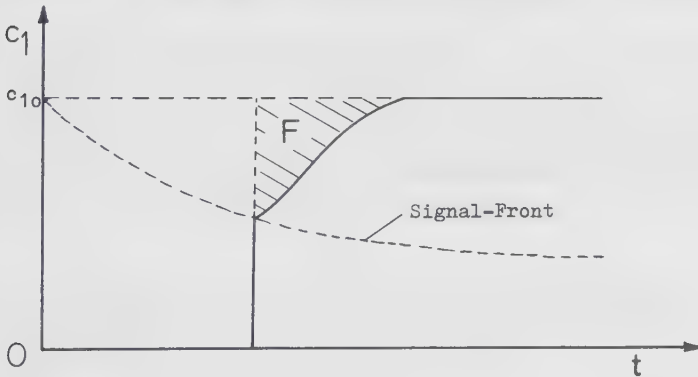


Abb. 6.1 - 3 Sorptions-Signal aus der Gasphase. Die Fläche F ist ein Maß für die vom Katalysator adsorbierte Gasmenge.

Es ist nämlich

$$\Delta m = \int_0^{\infty} \dot{Q} \cdot (c_{10} - c_1) \cdot dt \quad (6.1 - 18)$$

d.h. falls $\dot{Q}(z, t) = \text{konst.}$, dann ist $\Delta m = \dot{Q} \cdot F$ (6.1 - 18 a)

wobei

δ_m die insgesamt bis zum Erreichen des stationären Zustandes adsorbierte Gasmenge und
 $\dot{Q}$ der Durchsatz sind.

Aus Gl. (6.1 - 18 a) folgt leicht:

$$F = \frac{\delta_m}{\dot{Q}} \quad (6.1 - 19)$$

d.h., falls die Menge δ_m sehr klein ist und/oder falls $\dot{Q}$ sehr groß ist, dann wird F sehr klein; in diesem Fall kann man das sekundäre Signal nicht mehr erkennen. Die Menge δ_m ist sehr klein, wenn man eine geringe Katalysatormasse hat. Um also Signale der Form der Abb. 6.1 - 3 zu ermitteln, muß man kleine Durchsätze und/oder große Katalysatormengen benutzen.

An dieser Stelle werden nun zwei extreme Fälle behandelt. Der eine Fall ist der eines extrem schnellen Sorptions-Teilschrittes, der andere ist der Fall eines extrem langsamen. Diese beiden Fälle werden in Abb. 6.1 - 4 gezeigt, wobei, wie es leicht verständlich ist, der eine Fall leicht durch Änderung in der Betriebstemperatur in den anderen Fall übergehen kann.

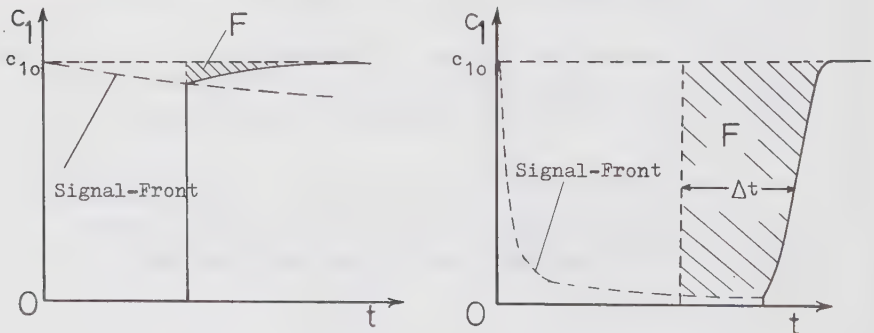


Abb. 6.1 - 4 Übergangs-Verhalten eines extrem langsamen (a) und eines extrem schnellen (b) Sorptions-Teilschrittes.

Wie man leicht erkennt, erhält man im Falle (a) als primäres Ausgangs-Signal ein praktisch ungedämpftes Sprung-Signal und

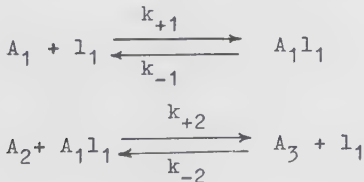
im Falle (b) ein praktisch zu Null gedämpftes Sprung-Signal. Wegen der starken Dämpfung im zweiten Fall ist die Steigung des sekundären Signals praktisch Null und erst nach einiger Zeit Δt steigt es meistens sehr steil an. Somit entsteht praktisch im Falle (b) ein um die Zeit Δt verschobenes ungedämpftes c-Signal. Diese Zeitverschiebung hängt mit der Fläche F, d. h., mit der adsorbierten Menge, zusammen. Der Fall (b) wird ausführlich im Abschnitt 6.4 im Zusammenhang mit der Theorie der Schock-Wellen behandelt. Der Fall (a), eines praktisch ungedämpften Signals, tritt auf:

- (1) wenn die Reaktortemperatur tief ist und somit die Sorption langsam verläuft,
- (2) wenn die mittlere Verweilzeit τ_0 klein ist, wobei die absolute Dämpfung sehr gering ist,
- (3) wenn überhaupt keine Sorption stattfindet.

Bekommt man also in der Praxis ein ungedämpftes reines Sorptions-signal, dann kann einer dieser drei Fälle eintreten. Wie man sie voneinander unterscheiden kann, wird im nächsten Abschnitt 6.2 gezeigt.

6.2 Das Übergangs-Verhalten eines Sorptions-Teilschrittes kombiniert mit einer Oberflächen-Reaktion

Falls die Sorption mit einer Reaktion gekoppelt ist, dann unterscheidet sich sowohl das Übergangs-Verhalten als auch der stationäre Zustand vom Sorptions-Signal ohne Reaktion (vgl. Abschnitt 6.1). Betrachten wir nun folgendes einfaches Beispiel:



In diesem Fall liefern die Material- und Energiebilanzen folgendes System von hyperbolischen Dgl.n.:

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \frac{\partial c_1}{\partial x} + \mu \cdot r_1 = 0 \quad (6.2 - 1)$$

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_2}{\partial \tau} + \frac{\partial c_2}{\partial x} + \mu \cdot r_2 = 0 \quad (6.2 - 2)$$

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_3}{\partial \tau} + \frac{\partial c_3}{\partial x} - \mu \cdot r_2 = 0 \quad (6.2 - 3)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial \tau} + \tau_o \cdot (r_1 - r_2) = 0 \quad (6.2 - 4)$$

$$\frac{\partial n_{11}}{\partial \tau} + \tau_o \cdot (r_2 - r_1) = 0 \quad (6.2 - 5)$$

$$\lambda_2 \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial T}{\partial x} - \mu \cdot [H_1 \cdot r_1 + H_2] \cdot r_2 = 0 \quad (6.2 - 6)$$

wobei

$$r_1 = k_{+1} \cdot c_1 \cdot n_1 - k_{-1} \cdot n_{11} \quad (6.2 - 7)$$

$$r_2 = k_{+2} \cdot c_2 \cdot n_{11} - k_{-2} \cdot c_3 \cdot n_1 \quad (6.2 - 8)$$

Zur numerischen Integration der Gl. (6.2 - 1 bis 8) samt den jeweiligen Anfangs- und Randbedingungen empfiehlt es sich, hier durch Einführen der Charakteristiken α und β , welche aus Kap. 4 bekannt sind, die Pdgln. zu entkoppeln. Man erhält nämlich:

$$\alpha = \tau - \lambda_1 \cdot x$$

$$\beta = \tau - \lambda_2 \cdot x$$

und somit für die Bilanzgleichungen in der Gasphase:

$$\frac{\partial c_1}{\partial \beta} = \frac{\mu}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot r_1 \quad (6.2 - 9)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial \beta} = \frac{\mu}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot r_2 \quad (6.2 - 10)$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial \beta} = - \frac{\mu}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot r_2 \quad (6.2 - 11)$$

$$\frac{\partial \pi}{\partial \alpha} = \frac{\mu}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (H_1 \cdot r_1 + H_2 \cdot r_2) \quad (6.2 - 12)$$

Die Bilanzgleichungen in der Festphase sind von vornherein entkoppelt.

Nun benutzt man die drei Charakteristiken-Linien

$$\alpha = \text{konst}, \quad \beta = \text{konst}, \quad x = \text{konst}$$

um das System der Pdgln. (6.2 - 4, 5, 9, 10, 11, 12) samt den jeweiligen Anfangs- und Randbedingungen numerisch nach dem Charakteristiken-Verfahren von Acrivos [23] zu integrieren.

Aus Gl. (6.2 - 1 bis 6) kann man leicht den stationären Zustand ableiten:

Am stationären Zustand ist $\partial/\partial \tau = 0$. Daraus folgt:

$$r_{1s} = r_{2s} \equiv r_s \quad (6.2 - 13)$$

und ferner:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_{1s}}{dx} &= -\mu \cdot r_s \\ \frac{dc_{2s}}{dx} &= -\mu \cdot r_s \\ \frac{dc_{3s}}{dx} &= \mu \cdot r_s \end{aligned} \right\} \quad (6.2 - 14)$$

$$\frac{dT_s}{dx} = \mu \cdot (H_1 + H_2) \cdot r_s \quad (6.2 - 15)$$

Im instationären Zustand kann man nun aus der Gasphase folgende Signale registrieren:

c_1 vs. t

c_2 vs. t

c_3 vs. t

Diese Signale sind sehr charakteristisch und (wie gleich gezeigt wird) geben allein aus ihrem Verlauf Informationen darüber, welcher Teilschritt geschwindigkeitskontrollierend ist.

So sieht man z. B. in Abb. 6.2 - 1 das Signal c_1 vs. t in drei verschiedenen Fällen:

- (1) In diesem Fall mit $r_2^0 = r_2 \equiv 0$ findet keine Reaktion statt und diesen Fall haben wir bereits in Abschnitt 6.1 behandelt. Das Signal bei $r_2 = 0$ ist somit eine nach oben begrenzende Kurve.

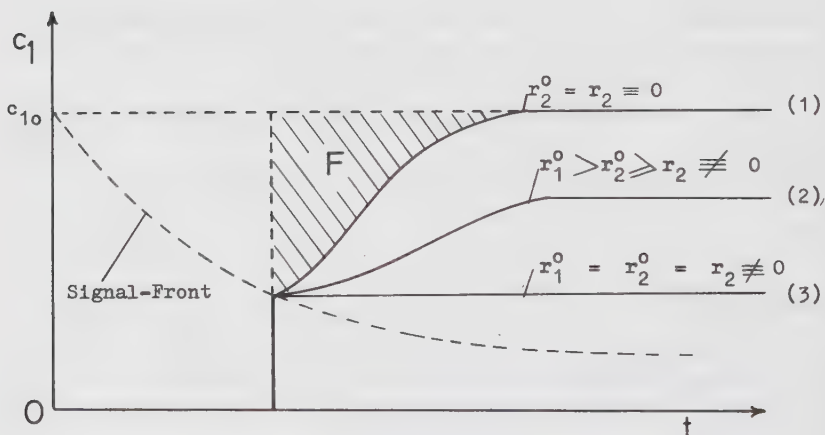


Abb. 6.2 - 1 Übergangs-Verhalten eines Sorptions-Teilschrittes mit darauf folgender Reaktion bei einem Konzentrations-Sprung

- (2) In diesem Fall ist $r_2 \neq 0$ und der Signal-Pegel im stationären Zustand liegt tiefer als im ersten Fall. Der Unterschied in den stationären Signal-Pegeln (1) und (2) ist ein Maß für die durch die Reaktion umgesetzte Menge. Mit dem Oberindex 0 ist der Wert auf der Signalfrent bezeichnet. Der geometrische Ort der Signalfrenten ist in Abb. 6.2 - 1 als gestrichelte Linie zu sehen.
- (3) In diesem Fall sind die Geschwindigkeitskonstanten des Reaktions-Teilschrittes k_{+2} , k_{-2} derart groß, daß die

Oberflächen-Reaktion immer schnell genug abläuft und somit der Sorptions-Schritt der geschwindigkeitsbestimmende ist. Wie man aus der Form des Signals (3) erkennt, bleibt in diesem Fall das sekundäre Signal aus und man erhält sofort nach dem Erscheinen des primären Signals den stationären Zustand (Voraussetzung ist natürlich, daß während des Prozesses Isothermie herrscht, d. h., die Reaktion prakt. eine sehr geringe Wärmemenge erzeugt). Wichtig ist aber an dieser Stelle zu unterstreichen, daß das Signal (3) eine nach unten begrenzende Kurve darstellt, genauso, wie das Signal (1) eine nach oben begrenzende Kurve war. Man sieht also, daß der geometrische Ort der Signalfrenten (gestrichelte Linie) eine Grenzkurve ist, die niemals unterschritten werden darf.

An dieser Stelle sei an den Anhang 6 A 1 verwiesen. Dort wird gezeigt, daß die adsorbierte Gasmenge längs der Charakteristik α_0 durch die Beziehung:

$$\delta_m^{(0)} = \tau_0 \cdot \lambda_1 \cdot \int_0^1 \dot{q}^{(0)}(x) \cdot r^{(0)}(x) \cdot dx \quad (6.2-16)$$

gegeben ist; $\delta_m^{(0)}$ ist ebenfalls eine charakteristische Größe, welche niemals unterschritten werden darf. Ob die Sorption von einer nachfolgenden Reaktion begleitet ist oder nicht, bleibt $\delta_m^{(0)}$ unverändert. Umgekehrt, falls man während einer Reaktion eine Dämpfung der Frontwelle feststellt, woraus sich (vorausgesetzt, daß das hypothetische Schema: Sorption $\longrightarrow$ Reaktion richtig ist) eine adsorbierte Menge $\delta_m^{(0)}$ längs α_0 berechnen läßt, dann muß auch bei der reinen Sorption die gleiche Menge $\delta_m^{(0)}$ längs α_0 meßbar sein (sonst ist das hypothetische Schema: Sorption $\longrightarrow$ Reaktion falsch).

Damit lassen sich nun die drei Fälle in Abschnitt 6.1 leicht voneinander unterscheiden: Wenn man die Sorption mit Reaktion kombiniert, dann kann entweder eine Dämpfung oder keine Dämpfung der Frontwelle auftreten. Im ersten Fall müssen wir zwangsläufig annehmen, daß die Reaktion ohne Zwischen-Sorption stattfindet, denn sonst würden sowohl die Frontlinie α_0 als auch die

adsorbierte Menge $\sum_{\text{m}}^{(0)}$ unterschritten, was unzulässig ist. Im zweiten Fall ist es offensichtlich, daß die Sorption (und eventuell auch die Reaktion) sehr langsam ist.

Ähnlich läßt sich auch die Form der Signale c_2 vs. t bei einem A_2 -Sprung erhalten. Hier entfällt die Fläche F, weil der Reaktand A_2 nicht adsorbiert wird, sondern direkt reagiert. In der Praxis erhält man dann Signale der Form der Abb. 6.2 - 3.

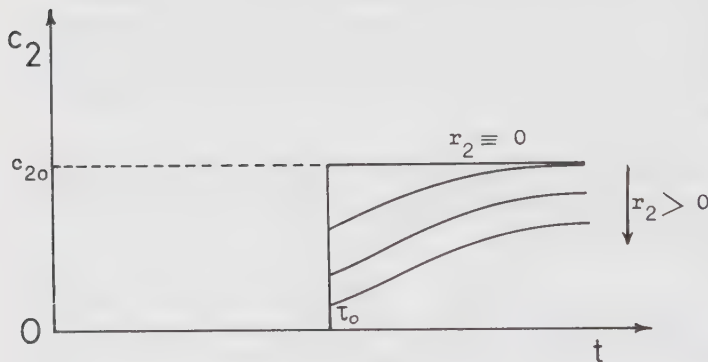


Abb. 6.2 - 3 Ausgangs-Signal c_2 vs. t bei verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten r_2 bei einem A_2 -Sprung und mit A_1 vor und nach dem Sprung konstant gehalten.

In diesem Fall existiert kein geometrischer Ort der Signalfrenten, die stationären Signale liegen wiederum höher als die primären Signale. Der Grund liegt darin, daß wegen der vorherigen Belegung des Katalysators mit A_1 im stationären Ausgangszustand eine maximale Konzentration in $A_{1,1}$ vorliegt, womit die Reaktionsgeschwindigkeit auf der Signalfrent r_2^0 höher als im stationären Zustand ist.

Das Signal c_3 vs. t bei einem A_2 -Sprung zeigt nun ein unterschiedliches und daher charakteristisches Verhalten je nachdem welcher Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Zunächst sollte man hier bemerken, daß auf der Signalfrent oder kurz danach die Rückreaktion von rechts nach links im zweiten Teilschritt immer uninteressant ist, selbst wenn die Konstante k_{-2}

sehr groß ist. Der Grund liegt darin, daß die Konzentration von l_1 entlang des Reaktors kurz nach der Signalfont sehr klein ist, weil vorher der Katalysator mit dem Reaktand A_1 belegt wurde. Aus dem Zusammenspiel beider Teilschritte erhält man zwei mögliche Signal-Verläufe, wie man sie in Abb. 6.2 - 4 sehen kann.

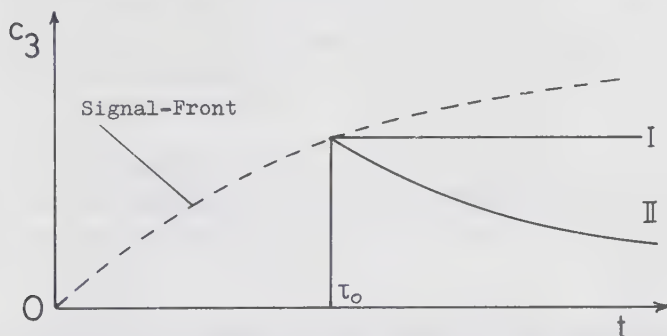


Abb. 6.2 - 4 Ausgangs-Signal c_3 vs. t bei einem A_2 -Sprung mit A_1 vor und nach dem Sprung konstant gehalten.

Da A_3 direkt aus dem zweiten Teilschritt erzeugt wird (Vgl. Reaktionsschema), ist die Signalfont immer von Null verschieden. Wir haben oben gesehen, daß auf der Signalfont die $A_1 l_1$ -Konzentration maximal ist. Daraus folgt, daß der Signal-Verlauf (I) eine nach oben begrenzende Kurve ist. Dieser Signal-Verlauf (I) kommt dann zustande, wenn $A_1 l_1$ genauso schnell regeneriert wie verbraucht wird, d. h., falls die Konstante k_{+1} sehr groß gegenüber k_{+2} ist, also falls

$$k_{+1} \gg k_{+2}$$

In diesem Fall ist lediglich:

$$r_2 \equiv r_2^0 = r_1$$

Da k_{+1} sehr groß sein muß, ist dann meistens der erste Teilschritt, d. h., der Sorptions-Schritt, fast im Gleichgewicht. Signal-Verläufe der Form (I) deuten also darauf hin, daß geschwindigkeitsbestimmend die Oberflächen-Reaktion ist und daß

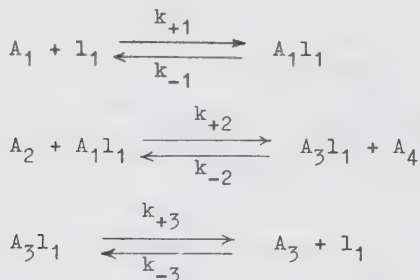
die Sorption sehr schnell läuft und daher fast im Gleichgewicht ist.

Signal-Verläufe (II) deuten dann offensichtlich darauf hin, daß beide Teilschritte oder daß nur der erste, der Sorptions-Teilschritt, geschwindigkeitsbestimmend ist. Je tiefer der sekundäre Ast des Signals (II) liegt, desto größer wird der Einfluß des Sorptions-Teilschrittes auf die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit.

Wie man sieht, liefert allein der Signal-Verlauf wertvolle Information über die einzelnen Teilschritte. Darin liegt auch die Überlegenheit der dynamischen Methoden gegenüber den stationären Methoden.

6.3 Das Übergangs-Verhalten für den Fall eines Reaktions-Systems bestehend aus zwei Sorptions- und einem Oberflächen-Reaktions-Schritt

Als Erweiterung des Reaktions-Schemas im Abschnitt 6.2 betrachten wir hier folgendes Reaktions-System:



Dieser Reaktions-Mechanismus entspricht folgender stöchiometrischen Reaktion:



Offensichtlich bleibt der zweite Teilschritt als der eigentliche Oberflächen-Reaktionsschritt bestehen. Die zwei übrigen Teilschritte sind die Sorptions-Teilschritte, wovon der erste

ein Adsorptions- und der dritte ein Desorptions-Teilschritt ist.

Die Material- und Energie-Bilanzen liefern wiederum hier:

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \frac{\partial c_1}{\partial x} + \mu \cdot r_1 = 0 \quad (6.3 - 1)$$

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_2}{\partial \tau} + \frac{\partial c_2}{\partial x} + \mu \cdot r_2 = 0 \quad (6.3 - 2)$$

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_3}{\partial \tau} + \frac{\partial c_3}{\partial x} - \mu \cdot r_3 = 0 \quad (6.3 - 3)$$

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_4}{\partial \tau} + \frac{\partial c_4}{\partial x} - \mu \cdot r_2 = 0 \quad (6.3 - 4)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial \tau} + \tau_0 \cdot (r_1 - r_3) = 0 \quad (6.3 - 5)$$

$$\frac{\partial n_{11}}{\partial \tau} + \tau_0 \cdot (r_2 - r_1) = 0 \quad (6.3 - 6)$$

$$\frac{\partial n_{31}}{\partial \tau} + \tau_0 \cdot (r_3 - r_2) = 0 \quad (6.3 - 7)$$

wobei

$$r_1 = k_{+1} \cdot c_1 \cdot n_1 - k_{-1} \cdot n_{11} \quad (6.3 - 8)$$

$$r_2 = k_{+2} \cdot c_2 \cdot n_{11} - k_{-2} \cdot n_{31} \cdot c_4 \quad (6.3 - 9)$$

$$r_3 = k_{+3} \cdot n_{31} - k_{-3} \cdot c_3 \cdot n_1 \quad (6.3 - 10)$$

Ähnlich wie im Abschnitt 6.2 lassen sich die Pd gln. für die Gasphasen-Konzentrationen durch Einführen der Charakteristiken-Linien α und β entkoppeln und dann leicht numerisch nach dem Charakteristiken-Verfahren von Acrivos [23] integrieren. Ebenfalls läßt sich auch hier leicht der stationäre Zustand herleiten. Ohne auf die genaue Lösung einzugehen, kann man die mögliche Form der Signale diskutieren. So erhält man für das Signal c_1 vs. t die gleichen Verläufe wie im Abschnitt 6.2

und es gelten die gleichen Kommentare. Das gleiche gilt für die Signale c_2 und c_4 vs. t .

Für das Signal c_3 vs. t erhält man allerdings einen neuen charakteristischen Verlauf, wie er in Abb. 6.3 - 1 zu sehen ist. Die drei verschiedenen Signal-Verläufe entsprechen drei charakteristischen Fällen:

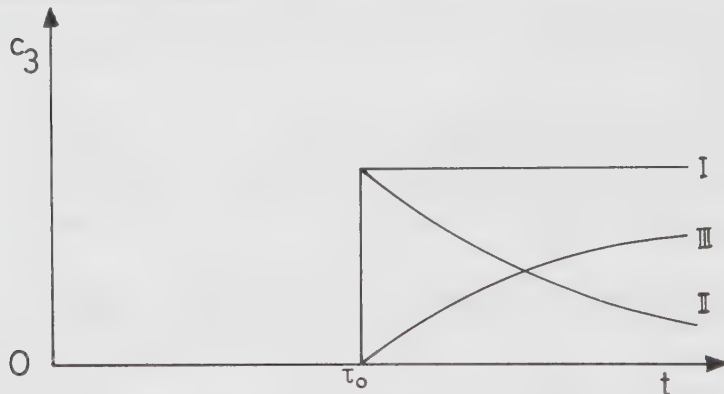


Abb. 6.3 - 1 Ausgangs-Signal c_3 vs. t bei einem A_2 -Sprung mit A_1 vor und nach dem Sprung konstant gehalten.

- (I) Hier sind beide Sorptions-Schritte in Quasi-Gleichgewicht und ähnlich wie im Abschnitt 6.2 ist der Oberflächenreaktions-Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend.
- (II) Der erste Sorptions-Schritt ist hier geschwindigkeitsbestimmend, die Konstante k_{+1} ist nicht sehr groß gegenüber den Konstanten k_{+2} , k_{+3} . Die Höhe der Signalfont hängt vom r_3^0 ab, d. h., von der Reaktionsgeschwindigkeit auf der Frontlinie.
- (III) Der zweite Desorptions-Schritt ist hier der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt.

Man könnte nun durch eine Simulation des Prozesses zeigen, wie durch Verändern der einzelnen Konstanten k_j der Signal-Typ III in den Signal-Typ I bzw. der Signal-Typ I in den Signal-Typ II übergehen kann. Falls man z. B. ein Signal der Form III hat

und die Konstante k_{+3} langsam erhöht, dann verschiebt sich das Signal III nach oben und erreicht im Grenzfall das Signal I, d. h., es steigt sehr steil an und wird allein von der Oberflächen-Reaktion bestimmt. Falls man wiederum ein Signal der Form I hat und dabei die Konstante k_{+1} kleiner macht, dann erhält man daraus ein Signal des Typs II.

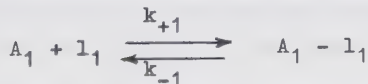
Wie man sieht, liefert die Form des Signals eine qualitative Information darüber, welcher Teilschritt der langsamste ist, oder anders gesagt, welcher Teilschritt der geschwindigkeitsbestimmende ist.

6.4 Die Modellgleichungen für den Fall einer extrem schnellen Sorption bzw. eines extrem schnellen Reaktionsteilschrittes. Entstehung von Schock-Wellen (Shock-Waves)

Im Abschnitt 6.1 beim Studieren des Übergangs-Verhaltens von reinen Sorptions-Schritten wurde angedeutet, daß, falls die Sorptionsgeschwindigkeit extrem hoch ist, die Signalfrent auf Null gedämpft wird. Dies führt dann praktisch zur Entstehung einer scharfen Front, die im Vergleich zu der Gasfront Q_0 verspätet ist. Dieser spezielle Fall wird hier zusätzlich behandelt, weil er von großer Bedeutung für die Praxis ist.

6.41 Reine Sorption

Betrachten wir wiederum den Sorptions-Teilschritt im Abschnitt 6.1:



und nehmen wir an, daß die Sorption praktisch quasi isotherm abläuft; dies trifft meistens in der Praxis zu, weil bei einem kontinuierlich durchströmten Reaktor die Erhöhung der Reaktortemperatur wegen der freigesetzten Adsorptionswärme sehr gering ist (ca. 1 bis 2° C). Das Übergangs-Verhalten des Reaktors läßt sich somit durch folgende Materialbilanzen beschreiben:

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \frac{\partial c_1}{\partial x} + \mu \cdot r_1 = 0 \quad (6.41-1)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial \tau} + \tau_0 \cdot r_1 = 0 \quad (6.41-2)$$

$$\frac{\partial n_{11}}{\partial \tau} - \tau_0 \cdot r_1 = 0 \quad (6.41-3)$$

wobei

$$r_1 = k_{+1} c_1 n_1 - k_{-1} n_{11} \quad (6.41-4)$$

und

$$n_1 + n_{11} = N_1 \quad (6.41-5)$$

Falls wir nun den Fall haben, daß die Sorption extrem schnell abläuft, dann müssen die zwei kinetischen Konstanten k_{+1} und k_{-1} extrem groß sein. Offensichtlich ist dort, wo die Konzentration der Komponente A_1 in der Gasphase Null ist, auch die Geschwindigkeit r_1 Null, d. h.

$$r_1 = 0, \text{ falls } c_1 = 0.$$

Falls nun die Konzentration c_1 größer Null wird, dann wird das Gleichgewicht sehr schnell eingestellt, nämlich entlang der Front ist die Geschwindigkeit r_1 unendlich groß oder Null, wobei dann die Front eine scharfe Front sein muß. Gleich hinter dieser Front hat sich sofort das lokale Gleichgewicht ($A_1, l_1, A_1 - l_1$) eingestellt und die Geschwindigkeit r_1 ist wiederum Null. Wir bezeichnen mit γ diese neue Frontlinie. Somit gelten

$$\left. \begin{array}{l} r_1 = 0 \text{ bei } \gamma = -0 \\ r_1 = \infty \text{ oder } 0 \text{ bei } \gamma = 0 \\ r_1 = 0 \text{ bei } \gamma = +0 \end{array} \right\} \quad (6.41-6)$$

Hier muß betont werden, daß es gleichgültig ist, ob das Eingangs-Signal ein stetiges oder ein unstetiges Signal ist. Selbst wenn man ein stetiges Signal am Reaktoreingang aufbringt, wird dieses entlang der γ -Linie wandern. Solche Signale sind längst in der Theorie der Chromatographie bekannt (so z. B. de Vault, [13], 1943 und Rhee, Amundson [16], 1971). Sie sind

der klassische Typ einer Schock-Welle oder Kontakt-Unstetigkeit.

Nun kann man die Gl. (6.41-6) in die Materialbilanz einbeziehen, indem man

- (a) Die Reaktionsgeschwindigkeit r_1 aus der Gl. (6.41-1) und der Gl. (6.41-2) oder (6.41-3) eliminiert. Dabei entsteht z. B. folgende Pdg1:

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \frac{\partial c_1}{\partial x} + \frac{\mu}{\tau_0} \cdot \frac{\partial n_{11}}{\partial \tau} = 0 \quad (6.41-7)$$

- (b) Berücksichtigt, daß das System ($A_1, l_1, A_1 - l_1$) stets im Gleichgewicht ist, so z. B.

$$n_{11} = f(c_1) \quad (6.41-8)$$

Die Funktion $f(c_1)$ beschreibt irgendeine Adsorptions-Isotherme, z. B. Langmuir - oder B. E. T. - Isotherme. Auf die Form von $f(c_1)$ wird vorläufig nicht eingegangen. In diesem Fall erhält man aus Gl. (6.41-7) folgende Pdg1:

$$\left[\lambda_1 + \frac{\mu}{\tau_0} \cdot f'(c_1) \right] \cdot \frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \frac{\partial c_1}{\partial x} = 0 \quad (6.41-9)$$

Die Pdg1. (6.41-9) ist eine quasi-lineare pgl. 1. Ordnung. Sie besitzt eine Charakteristik, die sich aus der Forderung, entlang der γ -Linien die Pdg1. (6.41-9) zu einem gewöhnlichen Dgl. zu machen, folgendermaßen definieren läßt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial \tau} &= \frac{\partial c_1}{\partial \gamma} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \\ \frac{\partial c_1}{\partial x} &= \frac{\partial c_1}{\partial \gamma} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (6.41-10)$$

wobei

$$\gamma(x, \tau) = \text{konst} \quad (6.41-11)$$

Entlang einer γ -Linie gilt wegen der letzten Gleichung

$$\left[\frac{dx}{dt} \right]_{\gamma} = - \frac{\left[\frac{\partial \gamma}{\partial t} \right]_{\gamma}}{\left[\frac{\partial \gamma}{\partial x} \right]_{\gamma}} \quad (6.41-12)$$

Einsetzen von Gl. (6.41-10) in die Gl. (6.41-9) und unter Berücksichtigung von Gl. (6.41-12) führt zum Ergebnis:

$$\left[1 - \left(\lambda_1 + \frac{\mu}{\tau_0} \cdot f'(c_1) \right) \cdot \left[\frac{dx}{dt} \right]_{\gamma} \right] \cdot \left[\frac{\partial \gamma}{\partial x} \right]_{\gamma} \cdot \frac{\partial c_1}{\partial \gamma} = 0 \quad (6.41-13)$$

Aus der letzten Gl. folgt für die Definition der Charakteristik :

$$\left[\frac{dx}{dt} \right]_{\gamma} = \frac{1}{\lambda_1 + \frac{\mu}{\tau_0} \cdot f'(c_1)} \quad (6.41-14)$$

Wie man aus Gl. (6.41-14) sieht, ist die γ -Charakteristik keine Gerade-Linie, sie hängt von der Funktion $f'(c_1)^*$ ab. Außerdem liegt die Front γ_0 hinter der Gasfront α_0 , die sich aus der Hydrodynamik definieren läßt

$$\alpha_0 = x - \frac{1}{\lambda_1} \tau = 0 \quad (6.41-15)$$

Die Schock-Wellen-Front γ_0 läuft also hinter der Gas-Wellen-Front α_0 her. Im Kap. 9 wird gezeigt, daß Schock-Wellen am Beispiel der Sorption von Wasserdampf an dem Tieftemperatur-Kontakt G 66-B von Girdler beobachtet wurden. Man kann sich nun folgendes Gedanken-Experiment vorstellen: Man gibt ein Sprung-Signal am Reaktoreingang vor, z.B. c_1 wird von 0% in einem 100% N_2 -Träger auf 1%** und Träger 99% plus eine Spur von He, um die Gasfront zu markieren, variiert. Dann erhält man das Bild in Abb. 6.41-1 .

* $f'(c_1)$ ist aus physikalischen Gründen immer positiv.

** Diese geringe Konzentration ist notwendig, damit der Gas-durchsatz während der Übergangs-Periode wegen der Bindung von Gas A_1 an die Festphase praktisch nicht geändert wird.

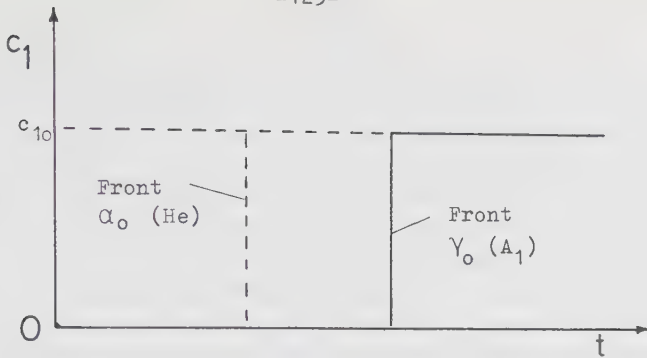


Abb. 6.41-1 Typische Schock-Welle bei reiner Sorption

Wie man aus der Charakteristiken Dgl. (6.41-14) sieht, hängt die Form der Charakteristiken-Linien γ von der Funktion $f(c_1)$, genauer gesagt von deren Ableitung $\frac{\partial f}{\partial c_1} = f'(c_1)$ ab. Im allgemeinen sind nunmehr die γ -Linien krummlinig, keine Geraden, wie es bisher der Fall war. Über die Form der Lösung kann man ausführlich in den Arbeiten von Amundson nachlesen ([16, 15]). Hier soll zunächst das klassische Problem von de Vault [13] mit der Charakteristiken-Theorie neu behandelt werden.

Man erkennt leicht, daß Gl. (6.41-14) ein Bündel von Charakteristiken γ -Linien in der natürlichen Ebene (τ, x) definiert. Wir schreiben dazu Gl. (6.41-14) in der neuen Form:

$$\left[\frac{d\tau}{dx} \right]_{\gamma} = \lambda_1 + \frac{\mu}{\tau_0} \cdot f'(c_1) \quad (6.41-16)$$

Somit entspricht jedem Konzentrations-Wert c_1 eine Charakteristiken-Linie. Physikalisch sind zwei Verläufe von $f(c_1)$ möglich, die in Abb. 6.41-2 dargestellt sind.

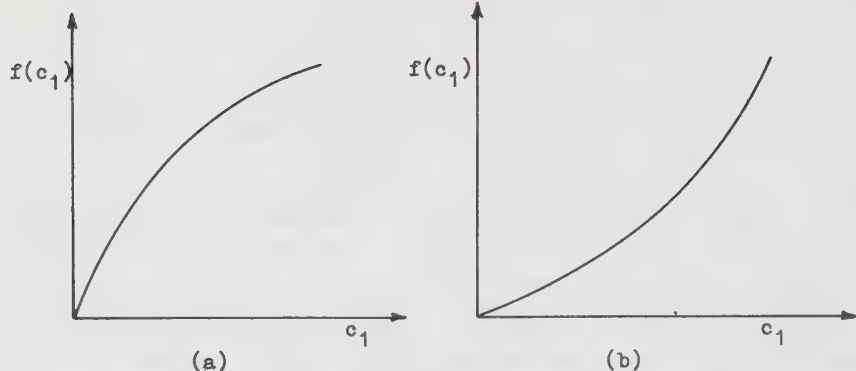


Abb. 6.41-2 Zwei mögliche Adsorptions Isothermen aus dem klassischen Problem von De Vault [13].

Davon entspricht der Verlauf (a) einer gewöhnlichen Langmuir' oder Freundlich'schen Isotherme; der Verlauf (b) entspricht z. B. einem Ast einer Brunauer-Emmet-Teller-Isotherme. Der Unterschied zwischen den beiden Fällen macht sich in der Ableitung $f'(c_1)$ bemerkbar. Wie man erkennt, nimmt im Fall (a) die Ableitung $f'(c_1)$ mit wachsendem c_1 ab, während sie im Fall (b) zunimmt. Dies führt nun

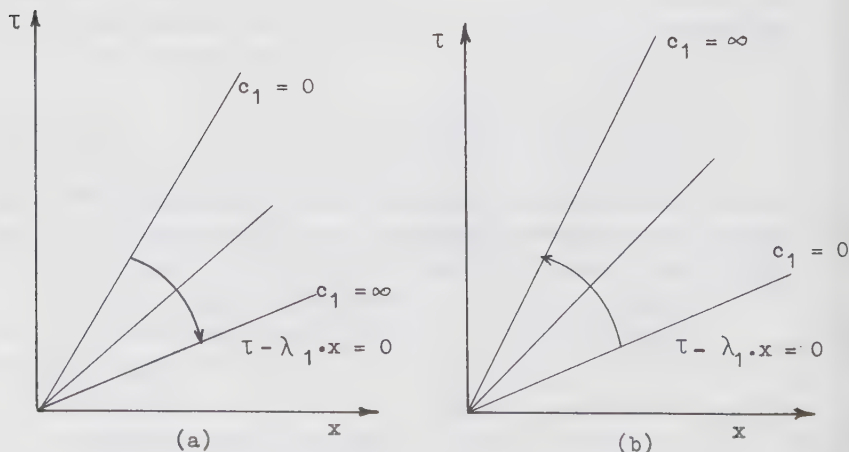


Abb. 6.41-3 Das Charakteristiken-Bündel in der natürlichen (τ, x) -Ebene für die zwei Fälle (a), (b) der Abb. 6.41-2

dazu, daß sich in der (τ, x) -Ebene (vgl. Abb. 6.41-3) das Charakteristiken-Bündel im Fall (a) im Uhrzeigersinn mit wachsendem c_1 dreht, während es im Fall (b) in der Gegenrichtung läuft. Physikalisch bedeutet dies, wie gleich gezeigt wird, daß im Fall (a) aus einer sich fortpflanzenden Welle immer eine Schock-Welle erzeugt wird, während im Fall (b) die sich fortpflanzende Welle eine einfache Welle bleibt. Sie heißt in diesem Fall "Kontakt-Unstetigkeit".* So liefert z. B. im Fall (a) eine Moment-Aufnahme der Situation im Reaktor eine Signalfrent, die sich aus den Schnittpunkten der Linie $\tau = \text{konst.}$ mit dem Charakteristiken-Bündel ergibt. (Siehe Abb. 6.41-4)

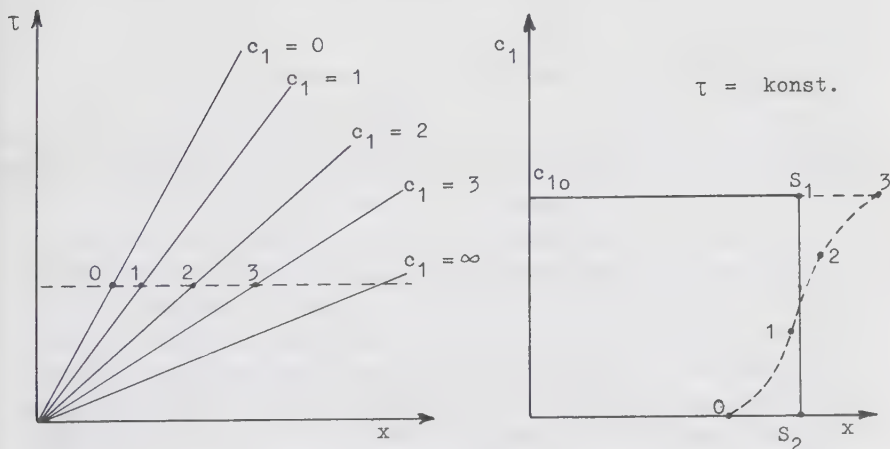


Abb. 6.41-4 Erstellung der Momentaufnahme der Signal-Front für den Fall (a), nämlich $f'(c_1) < 0$.

So entsteht als Moment-Aufnahme die gestrichelte Linie 0-1-2-3. Ein solcher Zustand ist allerdings unnatürlich und statt dessen entsteht die scharfe Schock-Front S_1 - S_2 . Somit führen Adsorptions-Isotherme der Form (a), wie z. B. die Langmuir'schen Isotherme, immer zur Entstehung einer Schock-Welle (Shock Wave) bei einer sich fortpflanzenden Welle.

Andererseits erhält man im Fall (b) eine einfache sich fort-

* contact discontinuity

pflanzende Welle. Dies läßt sich auf ähnlicher Weise wie im Fall (a) zeigen (siehe Abb. 6.41-5) .

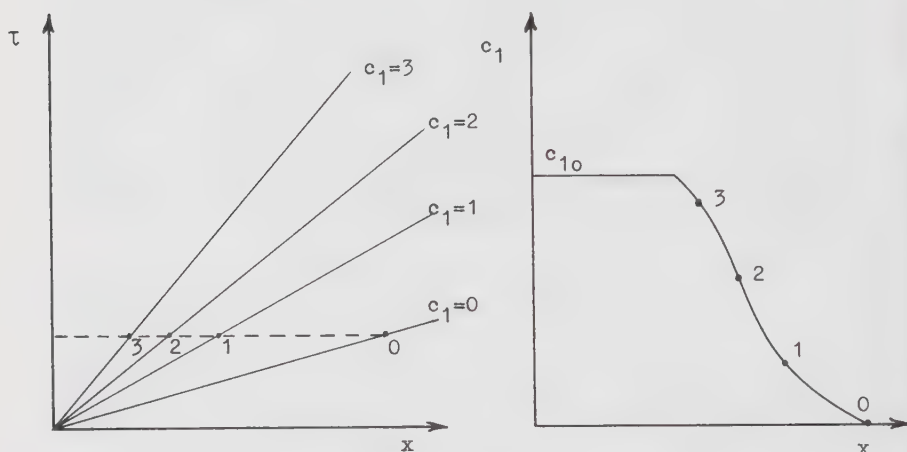


Abb. 6.41-5 Erstellung der Momentaufnahme der Signalfrent für den Fall (b), nämlich $f''(c_1) > 0$.

Wie man sieht, führt ein schneller Sorptions-Vorgang, der nach einer Sorptions-Isotherme mit $f''(c_1) < 0$ abläuft, wie z. B. eine Langmuir'sche Isotherme, zur Entstehung einer Schockwelle. Die Entstehung von Schockwellen ist also typisch für die Langmuir'schen Isothermen. Im Gegenteil führt eine B. E. T.-Isotherme unter Umständen nicht zu einer Schockwelle. Die Erstellung der Sorptions-Isotherme läßt sich leicht aus dem Sorptions-Signal bewerkstelligen, wie dies im Abschnitt 6.1 gezeigt wurde (d. h. Anwendung der Gl. (6.1 - 18)).

6.42 Sorption kombiniert mit Reaktion

Es ist üblich, daß man bei einer heterogen katalytischen Oberflächen-Reaktion annimmt, daß Sorption und Reaktion nacheinander ablaufen, d. h., erst werden die Reaktanden adsorbiert und nachher findet die Reaktion statt. Dies mag zutreffen, falls man den stationären Zustand betrachtet. Im instationären Zustand können aber eventuell mehrere Vorgänge parallel ablaufen.

So kann z. B. gleichzeitig:

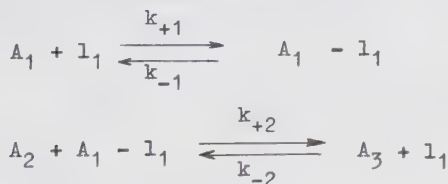
- (a) physisorbiert oder
- (b) chemisorbiert werden, ohne daß die Oberflächenkomplexe aktiviert sind, oder
- (c) wie (b), wobei die Oberflächenkomplexe allerdings aktiviert sind und an der Reaktion teilnehmen können.

Obwohl der Fall (a) bei den Betriebsbedingungen, bei denen eine Reaktion abläuft, meistens ohne Bedeutung ist, kann er, falls er meßbar ist, zur Entstehung von Schock-Wellen führen, weil die Physisorption meistens extrem schnell abläuft. Im Gegensatz dazu ist der Fall (b) sehr üblich und verläuft oft sehr schnell, so daß er ebenfalls zur Entstehung einer Schock-Welle führen kann. Der Fall (c) kann sowohl sehr schnell als auch langsam sein. Im ersten Fall trägt er ebenfalls zur Entstehung der Schock-Welle bei, im zweiten Fall ist er einer der die Brutto-Reaktion kontrollierenden Teilschritte. Beispiele für die Fälle (b) und (c) existieren in der Literatur. Hierzu seien z. B. die Arbeiten von Kobayashi und Mitarbeiter [35, 36] über die Oxidation von CO mit O₂ über MnO₂ erwähnt. Wie dort gezeigt wird, wird O₂ aus der Gasphase als molekulares O₂ hauptsächlich chemisorbiert, während in kleineren Mengen O₂⁻ und O⁻ festgestellt werden kann. Das molekulare O₂ nimmt überhaupt nicht an der Reaktion teil, O₂⁻ und O⁻ sind dagegen die aktiven Formen des Sauerstoffs.

Im nachfolgenden werden zwei einfache Fälle behandelt.

6.4 21 Sorption und Reaktion verlaufen nacheinander

Betrachten wir dazu das Schema:



Hier soll wiederum der erste Schritt extrem schnell ablaufen.

Die Materialbilanz liefert in diesem Fall:

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \frac{\partial c_1}{\partial x} + \mu \cdot r_1 = 0 \quad (6.421-1)$$

$$\frac{\partial n_{11}}{\partial \tau} = \tau_0 (r_1 - r_2) \quad (6.421-2)$$

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_2}{\partial \tau} + \frac{\partial c_2}{\partial x} + \mu \cdot r_2 = 0 \quad (6.421-3)$$

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_3}{\partial \tau} + \frac{\partial c_3}{\partial x} - \mu \cdot r_2 = 0 \quad (6.421-4)$$

Gl. (6.421-2) kann man umschreiben:

$$r_1 = r_2 + \frac{1}{\tau_0} \cdot \frac{\partial n_{11}}{\partial \tau} \quad (6.421-5)$$

Damit lässt sich Gl. (6.421-1) umformen zu:

$$\left[\lambda_1 + \frac{\mu}{\tau_0} \cdot f'(c_1) \right] \frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \frac{\partial c_1}{\partial x} = - \mu \cdot r_2 \quad (6.421-6)$$

Die neue Dgl. (6.421-6) bedingt die Entstehung von Schock-Wellen, falls c_1 variiert wird. Da

$$r_2 = k_{+2} \cdot c_2 \cdot n_{11} - k_{-2} \cdot c_3 \cdot n_1 \quad (6.421-7)$$

folgt somit, daß

$$r_2 = \left[k_{+2} \cdot c_2 + k_{-2} \cdot c_3 \right] \cdot f(c_1) - k_{-2} \cdot c_3 \cdot N_1 \quad (6.421-8)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} N_1 &= n_1 + n_{11} \\ n_{11} &= f(c_1) \end{aligned} \right\} \quad (6.421-9)$$

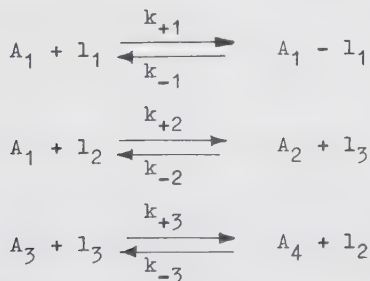
d. h.

$$r_2 \equiv g(c_1, c_2, c_3, T)$$

Charakteristisch ist außerdem, daß bei einer Variation von c_1 am Reaktoreingang die c_1 -Ausgangswelle viel später ankommt, falls Reaktion stattfindet, als im Falle der reinen Sorption. Der Grund liegt darin, daß in diesem Fall $f'(c_1)$ größer ist, weil c_1 nunmehr wegen der Reaktion kleiner ist. (Falls man über eine Schock-Welle redet, wird stillschweigend angenommen, daß sie auch entstehen kann, d. h., es muß $f''(c_1) < 0$). (vgl. dazu Gl. (6.41-14)). Charakteristisch ist außerdem, daß die A_2 - und A_3 -Signale ohne Verspätung, und zwar mit der Geschwindigkeit $1/\lambda_1$, am Reaktorausgang ankommen müssen. Diese Signale liegen also auf der α_0 -Linie. Allerdings muß die Signalfont von A_2 - und A_3 -Signalen Null sein, d. h., sie müssen von Null aus langsam ansteigen und dürfen nicht spontan ansteigen.

6.422 Sorption und Reaktion verlaufen parallel

Betrachten wir nun das Reaktions-Schema:



Als Beispiel: l_1 kann ein gewöhnliches aktives Zentrum für molekulare Chemisorption sein; l_2 und l_3 dagegen können jeweils ein freies Elektron und ein Defekt-Elektron sein. Wir nehmen nun an, daß wiederum der erste Schritt extrem schnell abläuft. Die Materialbilanz sieht dann folgendermaßen aus:

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \frac{\partial c_1}{\partial x} + \mu \cdot (r_1 + r_2) = 0 \quad (6.422-1)$$

$$\frac{\partial n_{11}}{\partial \tau} = \tau_0 \cdot r_1 \quad (6.422-2)$$

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_2}{\partial \tau} + \frac{\partial c_2}{\partial x} + \mu \cdot r_2 = 0 \quad (6.422-3)$$

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_3}{\partial \tau} + \frac{\partial c_3}{\partial x} + \mu \cdot r_3 = 0 \quad (6.422-4)$$

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_4}{\partial \tau} + \frac{\partial c_4}{\partial x} - \mu \cdot r_3 = 0 \quad (6.422-5)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial \tau} = \tau_0 \cdot (r_3 - r_2) \quad (6.422-6)$$

$$\frac{\partial n_3}{\partial \tau} = \tau_0 \cdot (r_2 - r_3) \quad (6.422-7)$$

Ähnlich wie im Abschnitt 6.421 formt man nun Gl. (6.422-1) zur folgenden Form um:

$$\left[\lambda_1 + \frac{\mu}{\tau_0} f'(c_1) \right] \cdot \frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \frac{\partial c_1}{\partial x} + \mu \cdot r_2 = 0 \quad (6.422-8)$$

wobei jetzt

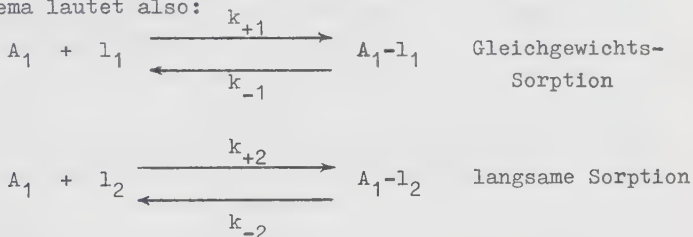
$$r_2 = k_{+2} \cdot c_1 \cdot n_2 - k_{-2} \cdot c_2 \cdot n_3 \quad (6.422-9)$$

d. h. r_2 hängt nicht von $f(c_1)$ ab. Dies bedeutet im Gegensatz zum Abschnitt 6.421 daß der erste Teilschritt keinen Einfluß auf den stationären Zustand haben kann. Der erste Teilschritt führt nur zur Entstehung der Schock-Welle, falls man c_1 variiert. In diesem Fall gelten die gleichen Kommentare wie im letzten Abschnitt. D. h. die c_1 -Schock-Welle läuft langsamer als im Falle der reinen Sorption und die Produkt-Signale (A_2 -Signal und A_4 -Signal) laufen schneller als die c_1 -Welle. Die Produkt-Signale liegen auf der α_0 -Linie und deren Signalfont ist Null; sie steigen also von Null aus langsam an und dürfen ebenfalls nicht spontan ansteigen.

Solche langsamen Schock-Wellen mit Reaktion sind im Fall der Sorption von Wasserdampf auf dem Girdler Kontakt gemessen worden; ein solches Verhalten der Reaktionsprodukte ist ebenfalls beobachtet worden (vgl. Kap. 9).

6.423 Gleichgewichts-Sorption kombiniert mit langsamer Sorption

Betrachten wir hier den Fall, daß neben einer schnellen Gleichgewichts-Sorption auch eine langsame Sorption stattfindet. Das Reaktionsschema lautet also:



Die erste Sorption führt auch hier zu den typischen Merkmalen der Gleichgewichts-Sorption. Betrachten wir hier den häufigsten Fall, daß nämlich bei einem A_1 -Sprung eine Schockwelle entsteht. Dann findet man auch hier daß die Schockfront γ_0 durch die langsame Sorption gedämpft sein muß und daß der Ast des sekundären Sorptions-Signals langsam von γ_0 zum stationären Wert c_{10} ansteigt. Dieser Fall ist praktisch identisch mit Abschnitt 6.422, wenn man anstelle der drei Teilschritte die ersten zwei betrachtet, wobei nun der zweite ein langsamer Sorptions-Schritt ist. Man stellt also fest, daß die langsame Sorption nach dem Auftritt der Schock-Front in Erscheinung tritt (S. Abb. 6.423-1).

Die Modellgleichungen für den isothermen Fall lauten also (vgl. auch Gl. 6.422-8) :

$$\left[\lambda_1 + \frac{\mu}{\tau_0} \cdot f'(c_1) \right] \cdot \frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \frac{\partial c_1}{\partial x} + \mu \cdot r_2 = 0 \quad (6.423-1)$$

$$\frac{\partial n_{12}}{\partial \tau} = \tau_0 \cdot r_2 \quad (6.423-2)$$

Daraus ist ersichtlich, daß die Schockfront γ_0 gedämpft

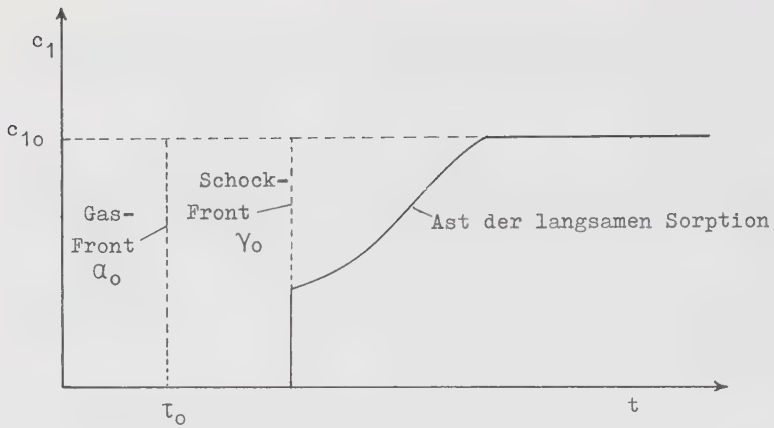


Abb. 6.423-1 Schockwelle kombiniert mit langsamer Sorption

durch die Sorptionsgeschwindigkeit r_2 auftritt und danach langsam zum stationären Wert c_{10} ansteigt. Man beobachtet also zunächst die schnelle Gleichgewichts-Sorption und nachher die langsamere Sorption.

TEIL B - EXPERIMENTELLER TEIL

Wie im theoretischen Teil gezeigt wurde, erlaubt die Auswahl einer speziellen Experimentiertechnik, nämlich der Auswertung der Signalfront eines Sprung-Signals eine aufschlußreiche Aussage über die Reaktionskinetik zu machen. Dabei ist die Auswertung der Signalfront mit einem viel geringerem rechnerischem Aufwand verbunden als die Auswertung des gesamten Übergangssignals; zudem kann man die Versuche quasiisotherm fahren. Wie außerdem gezeigt wurde, kann man diese Technik selbst bei heterogen katalytischen Systemen anwenden, weil viele der Signale dabei eine scharfe Signalfront aufweisen.

In dieser Arbeit wurde diese Experimentiertechnik angewandt und in den nachfolgenden Kapiteln wird detailliert gezeigt, wie man mit Hilfe von qualitativen und quantitativen Informationen aus dem Übergangsverhalten eines Reaktors die Reaktionskinetik klären kann. Als Modellreaktion wird, wie in der Einleitung bereits erwähnt, die CO-Konvertierung benutzt, die in einem fast adiabatischen Integralreaktor abläuft.

Kapitel 7

Die Versuchsanlage

Zur Verfügung stand eine Versuchsanlage, welche aus einer früheren Arbeit stammt (Dissertation Schatz [33]). Die Apparatur wurde geringfügig umgebaut und über diese Änderungen bzw. über Verbesserungen in der Analysetechnik wird in den nachfolgenden Abschnitten berichtet. Nähere Einzelheiten über die unveränderten Apparateteile können aus [33] entnommen werden . Die gesamte Versuchsanlage ist in Abb. 7-1 schematisch dargestellt .

Die Versuchsanlage besteht im wesentlichen aus folgenden Komponenten:

- (a) Dossier-Teil,
- (b) Signal-Generator,
- (c) Reaktor und
- (d) analytischem Teil .

7.1 Der Dossier-Teil

Er besteht aus folgenden Komponenten:

- (1) dem Gasflaschen-Aggregat GF, welches in die
- (2) zwei Rotameter-Gruppen ROTA1 und ROTA2 einmündet ,
- (3) den zwei Wasserdosierpumpen WP1 und WP2 ,
- (4) den zwei Verdampfern VD1 und VD2 ,
- (5) den zwei Gasmischern MX1 und MX2 und
- (6) den zwei Vorheizern VH1 und VH2 .

Der Dossier-Teil ist derart ausgelegt , daß er zwei verschiedene Betriebsarten erlaubt: (1) Falls beide Gasströme, welche dem Signalgenerator dosiert werden, Wasserdampf erhalten sollen , läuft der Gasstrom von den Rotametern aus über den Verdampfer zum Vorheizern . (2) Falls nur ein Gasstrom Wasserdampf erhalten soll oder falls beide Gasströme wasserdampffrei sein sollen , dann kann man denjenigen Gasstrom , der wasserdampffrei sein soll , durch den Gasmischer MX1 oder MX2 umleiten, während dabei die Wasserdosierpumpen WP1 , WP2 weiterhin in Betrieb bleiben können . Dies hat den Vorteil , daß die zwei Verdampfer VD1 und VD2 stets in stationärem Betrieb stehen . Alle neuen Komponenten (Verdampfer, Gasmischer und Vorheizern) sind einfache zylindrische Rohre von 30 mm $\varnothing$, ca. 1 m Länge, gefüllt mit

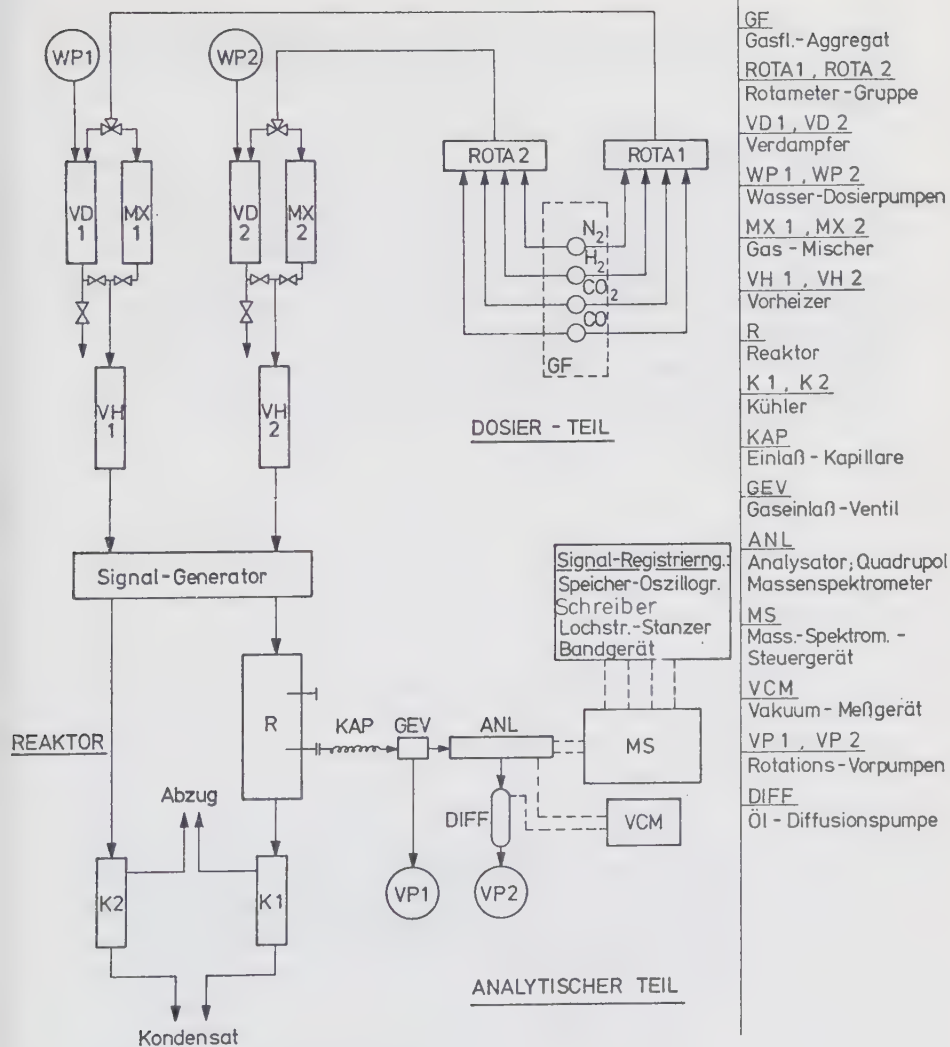


Abb. 7-1

Versuchsanlage z. dynamischen Studium
heterogen-katalytischer Oberflächen-Reaktionen

Glaskugeln von 3 mm $\varnothing$. Die Glaskugeln-Füllung dient dazu , die Gase aus den Rotametern mit dem Wasserdampf intensiv zu durchmischen .

7.2 Der Signal-Generator

Als Signal-Generator wurde ein Konzentrations-Sprung-Generator aus der Dissertation Schatz übernommen; Einzelheiten bezüglich seiner Konstruktion vgl. [33] . Der Generator besteht aus dem Schieber , der mit Hilfe einer starken Feder eine schnelle Umschaltung der zwei Gasströme erlaubt . Somit erhält man einen fast idealen Konzentrations-Sprung . Abb. 7.2.1 zeigt ein typisches Sprung-Signal von CO_2 registriert am Reaktoreingang, kurz vor dem Katalysatorbett . Als Zeitpunkt Null gilt der

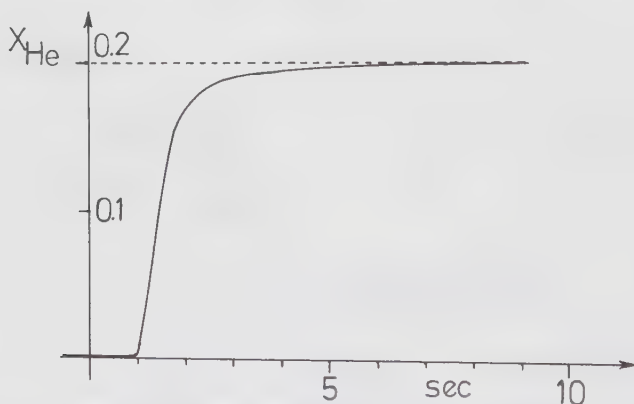


Abb. 7.2.1 Konzentrations-Sprung-Signal von 0 % He , 100 % N_2 auf 20 % He, 80 % N_2 , kontinuierlich registriert am Reaktorausgang vom Massenspektrometer (Massenspektrometer in Stellung Manual, M4 .) . Reaktor-Temperatur 25 °C , Gasdurchsatz 200 l/h , Einlaßkapillare 1 m, 200 °C .

Zeitpunkt der Schieber-Umschaltung .

Die Form des Signals, d.h. die Steilheit oder Schärfe des Signals und somit seine Annäherung an ein ideales Signal hängt im wesentlichen ab von (a) dem Gasdurchsatz und (b) der Spannung der Feder . So kann man durch die Auswahl eines relativ großen Gasdurchsatzes ($Q \geq 150$ NTP lit/h) und durch die Einstellung einer großen Federspannung am Schieber die Ausbreitung des Si-

gnals sehr klein halten . Damit sind die erzeugten Sprung-Signale fast ideale Sprung-Signale.

Der Schieber selbst besitzt keine Toträume und ist derart dimensioniert, daß große Gasdurchsätze gefördert werden können . Der empfohlene minimale Durchsatz liegt bei 150 NTP lit/h . In seiner heutigen Ausführung erlaubt er allerdings eine Feder-Umschaltung nur in einer Richtung ; in die andere Richtung muß man von Hand zurückschalten . Sollte in Zukunft der Schieber umgebaut werden , dann müßte man ihn kleiner dimensionieren, damit auch kleinere Gasdurchsätze ideal umgetauscht werden können und gleichzeitig den Reaktor-Durchmesser und die Rohr-Verbindung Schieber - Reaktor entsprechend kleiner machen . Außerdem sollte ein künftiger Schieber magnetisch betätigt werden , damit man eine Umschaltung in beiden Richtungen hat .

7.3 Der Reaktor

Der Reaktor wird detailliert in der Dissertation Schatz [33] beschrieben . Er arbeitet fast adiabatisch und wurde leicht umgebaut , indem zwei zusätzliche Thermoelement-Führungsrohre (Kapillare 2 mm Ø) in axialer Richtung im Reaktor eingebaut wurden . Somit besitzt man insgesamt drei Thermoelement-Führungsrohre , welche gleichmäßig über den Reaktorquerschnitt und in radialer Position $r \approx 10$ mm (bei einem Reaktordurchmesser 25 mm) verteilt sind . Damit kann man Temperatursignale in drei verschiedenen axialen Positionen simultan registrieren. Der Reaktor verfügt ferner über zwei Anschlüsse , die es erlauben, die Einlaßkapillare für das Massenspektrometer wahlweise vor oder nach dem Katalysatorbett anzubringen , um damit Konzentrations-Eingangs- oder Ausgangs-Signale zu registrieren. Zum Reaktor gehören ferner die zwei Kühler K1 und K2, welche zur Kondensation des Wasserdampfs dienen .

7.3 Der analytische Teil

Er besteht aus folgenden Komponenten:

- (1) der Einlaßkapillare KAP ,
- (2) dem Gaseinlaßventil GEV ,
- (3) dem Pumpstand DIFF und VP2,
- (4) dem Analysator ANL,
- (5) dem Massenspektrometer-Steuergerät MS ,
- (6) den Vakuum-Meß- und Anzeigegeräten .

Im nachfolgenden werden diese Komponenten kurz beschrieben . Außerdem wird über Verbesserungen in der Analysetechnik berichtet:

(1) Die Einlaßkapillare KAP

Sie ist ein Kapillarrohr aus rostfreiem Stahl mit den Abmessungen 2 mm $\varnothing$ außen und 0.15 mm $\varnothing$ innen . Die Länge der Kapillaren sollte nach den jeweiligen Gegebenheiten gewählt werden . Eine lange Kapillare oder eine kurze, aber stark beheizte Kapillare bewirkt , daß die Verweilzeit des Signals in den Kapillaren groß wird , womit eine Ausbreitung oder leichte Verzerrung des Signals unvermeidbar ist . Eine sehr lange Kapillare bringt aber den Vorteil , daß der Einlaß in das Massenspektrometer absolut entmischungsfrei und linear ist , weil der Einlaßdruck sehr gering ist . Die Auswahl der richtigen Kapillar-Länge stellt daher immer einen Kompromiß dar . Eine Länge von 2 bis 3 m wird als optimal empfohlen . Für die Versuche ist es außerdem unerläßlich, daß die Kapillare beheizt wird , weil sonst Wasserdampf in der Kapillaren kondensiert.

(2) Das Gaseinlaß-Ventil GEV

Das Ventil ist Bauart BALZERS GEVO10 und erlaubt einen entmischungsfreien Einlaß in das Massenspektrometer , wenn der Einlaßdruck mit Hilfe z.B. einer langen Kapillaren stark herabgesetzt wird. Der Gasstrom , der durch die Kapillare fließt, wird am Ventil in zwei ungleiche Ströme geteilt . Der Hauptstrom kommt zur Vorpumpe VP1 (eine Rotationspumpe Bauart BALZERS DUO 1.1, Saugleistung 1.1 m³/h bei 760 Torr) . Ein kleiner Strom kommt durch den Poralkörper des GEV in das Massenspektrometer und wird vom Pumpstand DIFF/VP2 abgesaugt .

(3) Der Pumpstand DIFF und VP2

Der Pumpstand dient der Evakuierung des Massenspektrometers . Er ist Bauart BALZERS PST 260 E und besteht aus der Rotations-Vorpumpe VP2 (Tap DUO 5.6 , Saugleistung 5.6 m³/h bei 760 Torr) und aus der Diffusionspumpe DIFF (Typ DIFF 260 E, Saugvermögen für Luft bei 10⁻⁴ Torr mit Multi-Coolant Baffle 130 l/sec). Der Pumpstand ist ferner mit dem Rezipienten durch das Multi Coolant Baffle MCB 260 verbunden , welches es erlaubt, ihn mit Wasser oder flüssigem Stickstoff zu kühlen, um den Analysator vor dem Eindringen von Öldämpfen aus dem Pumpstand zu schützen. Dadurch erreicht man eine höhere Lebensdauer der Röhre .

(4) Der Analysator ANL

Er ist ein Quadrupol-Massenspektrometer Bauart BALZERS QMF 141 . Der Analysator ist im Rezipienten eingebaut , der Anschlußmöglichkeiten für das Einlaßventil und für den Pumpstand hat . Der Analysator wird vom Steuergerät MS gesteuert (vgl. nachfolgende Ziffer (5)) . Die Zeitkonstante des Analysators liegt in msec-Bereich . Bei dem Betrieb des Analysators sollten folgende Punkte beachtet werden:

(a) Die Empfindlichkeit der Ionenstromanzeige und damit der Peakfläche bzw. der Peakhöhe hängt sehr stark vom Einlaßdruck ab . Somit bewirken kleine Schwankungen im Einlaßdruck große Veränderungen der Empfindlichkeit . Ferner hat die Temperatur der Röhre einen allerdings geringeren Einfluß auf die Empfindlichkeit; dies kann man aber kompensieren , indem man wartet , bis der stationäre Zustand der Röhre nach ca. 3 bis 4 Stunden erreicht wird. Eine fortschreitende Verschmutzung der Röhre bringt außerdem ein Nachlassen der Empfindlichkeit . Dies erstreckt sich aber normalerweise auf mehrere Hundert Betriebsstunden , vor allem dann , wenn man durch lange Kapillaren oder durch Beheizung der Kapillaren den Einlaßdruck niedrig hält. Diese fortschreitende Verschmutzung der Röhre macht sich außer am Nachlassen der Empfindlichkeit auch folgendermaßen bemerkbar: Die Wehnelt-Spannung fällt alle 2 bis 3 Stunden (bei sehr verschmutzter Röhre auch früher) ab und läßt sich durch Betätigung des Schalters "EMISSION COARSE" auf Stellung "DEGAS" wieder auf ihren alten Wert bringen. In Stellung "DEGAS" wird die Ionenquelle durch Elektronenbeschuß entgast. Damit erreicht man gleichzeitig eine Verbesserung der Empfindlichkeit . Kann man durch Entgasung die Wehnelt-Spannung nicht mehr auf ihren alten Wert einstellen oder muß dies sehr oft gemacht werden (z.B. alle halbe Stunde) , dann ist dies ein Hinweis dafür , daß die Ionenquelle stark verschmutzt ist und der Analysator muß dann generell überholt werden .

(b) Beim Einlaß des Gases in den Analysator entsteht bei hohem Einlaßdruck eine Vermischung . Bei hohem Druck tritt das Gas in den Analysator in Form eines Jets ein . Dies hat zur Folge , daß die Gaszusammensetzung in der Röhre nicht mehr mit der Zusammensetzung des eingelassenen Gases übereinstimmt . Man sollte also auf jedem Fall mit geringem Einlaßdruck arbeiten . Man

kann den Einlaßdruck gering machen , wenn man eine lange Kapillare wählt, oder wenn man eine Kapillare gegebener Länge beheizt . Man kann sagen , daß bei einer unendlich langen Kapillaren diese Vermischung vollständig verschwindet . Das Beheizen einer Kapillaren oder die Verwendung von sehr langen Kapillaren ist ohne Nachteile für die Auswertung eines stationären Konzentrationszustandes . Bei der Auswertung von instationären Zuständen wird allerdings die Signalform durch die axiale Dispersion in der Kapillaren beeinflusst. Dieser Einfluß ist umso stärker , je heißer oder/und je länger die Kapillare ist. Somit führt eine sehr lange oder stark beheizte Kapillare zu einer Ausbreitung des Signals. Außerdem muß man berücksichtigen, daß in diesem Fall der Einlaßdruck sehr stark herabgesetzt wird und somit die Empfindlichkeit des Massenspektrometers erheblich niedriger wird , so daß man unter Umständen mit dem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher "SEV" anstatt des Faraday-Aufhängers arbeiten muß (vgl. Betriebsanleitung zum Massenspektrometer der Firma BALZERS) . Dabei sollte jedoch daran erinnert werden , daß ein geringer Einlaßdruck auch einen sehr kleinen Restgasdruck im Analysator bedeutet , womit die Lebensdauer der Röhre erheblich vergrößert wird. Für unsere Zwecke ist ein Beheizen der Kapillaren insofern unerläßlich , als während der dynamischen Experimente im Reaktor Wärme entwickelt wird . Dadurch wird die Temperatur des Kapillarstücks, welches in den Reaktor eingesteckt ist , höher . Falls nun die restliche Kapillare nicht beheizt wird , ist der Beitrag dieses kurzen Rohrstücks , welches in den Reaktor eingesteckt ist , zum gesamten Strömungs-Widerstand auf jedem Fall signifikant. Somit verfälschen die Temperatur-Signale im Reaktor die Konzentrations-Messungen im Massenspektrometer . Wird dagegen die gesamte Kapillare beheizt , ist der Beitrag des kurzen Kapillarrohrstücks zum gesamten Strömungs-Widerstand klein und somit haben Temperatur-Schwankungen an dem einen Ende der Kapillaren keinen signifikanten Einfluß auf den Einlaßdruck zum Massenspektrometer . Auf jedem Fall stellt die Auswahl der richtigen Kapillar-Länge und Kapillar-Temperatur einen Kompromiß zwischen den verschiedenen oben aufgezählten Faktoren dar.

(5) Das Massenspektrometer-Steuergerät MS

Dies umfaßt die Elektronik zur Steuerung des Massenspektrometers und ist Bauart BALZERS QMG 101 . Bezüglich der verschiedenen Betriebsmöglichkeiten wird auf die Betriebsanleitung hingewiesen . Zur Auswertung von Versuchen ist es möglich , das Gerät mit seiner maximalen Analysengeschwindigkeit zu betreiben . Dazu stellt man den Schalter "SCAN MODE" auf Stellung "MANUAL" ein und wählt mit dem Potentiometer "FIRST MASS" die Massenzahl , bei der das Peak-Maximum , welches registriert werden muß , auftritt . Untersuchungen haben gezeigt , daß

- (a) die Eichkurven in diesem Fall streng linear sind ,
- (b) die Analysengeschwindigkeit maximal ist . Sie ist praktisch nur von den Zeitkonstanten der Röhre (msec-Bereich) abhängig .

Bei Analysen mit dem Schalter "SCAN MODE" auf Stellung "REPEAT" und bei verschiedenen Einstellungen des Wahlschalters "SCAN SPEED" , womit die Analysengeschwindigkeit eingestellt wird , sind die Eichkurven (aufgenommen mit dem Speicheroszilloskop) nicht linear (Arbeitsdruck im Analysator ca. 10^{-5} Torr). Erst bei kleinen Analysengeschwindigkeiten, z.B. 1 sec/Massenzahl für den Massenbereich 0 - 100 , werden die Eichkurven praktisch linear . Untersuchungen haben auch gezeigt , daß ein Verdriften des Potentiometers "FIRST MASS" , mit dem das Peak-Maximum für den "MANUAL"-Betrieb eingestellt wird, nicht stattfindet . Somit gewinnt diese Betriebsart erhebliche Bedeutung, zumal die Aufnahme eines Signals kontinuierlich erfolgt . Wird allerdings die Registrierung des gesamten Reaktionsspektrums gewünscht , d.h. soll das Übergangsverhalten sämtlicher Reaktanden simultan aufgenommen werden , dann muß man zwangsläufig das Gerät in Stellung "REPEAT" mit seiner maximalen Analysengeschwindigkeit betreiben . Dabei muß man dann in Kauf nehmen, daß die Analysengeschwindigkeit kleiner wird . So ergibt sich z.B. für die Aufnahme des Massenbereichs 0 - 50 beim Arbeiten in der Skala 0 - 100 , wo die Auflösung höher ist als die kleinste Durchlaufzeit:

$$50 \times 1 \text{ msec} + \text{Totzeit der Umschaltung} = \text{ca. } 75 \text{ msec}$$

Die Analysengeschwindigkeit beträgt somit in diesem Fall maximal 13.3 Spektra/sec .

Da im allgemeinen die Empfindlichkeit des Massenspektrometers von sehr vielen Faktoren abhängig ist , ist es empfehlenswert , Eichkurven vor jedem Versuch zu wiederholen . Die Eichung erfolgt generell sehr schnell .

In seiner jetzigen Version erlaubt das Steuergerät MS außerdem die Ionisierungs-Spannung zu variieren , falls dies erwünscht wird .

Die Registrierung der Signale kann auf folgender Weise erfolgen:

- (a) durch den Schreiber ,
- (b) durch das Speicheroszilloskop ,
- (c) auf Band oder Lochstreifen .

(6) Die Vakuum Meß- und Anzeigegeräte

Für die Beobachtung des Vakuums werden folgende Vakuum-Meter benutzt:

- (a) Zwei Wärmeleitfähigkeits-Meßzellen , Meß-Bereich 2×10^{-3} bis 760 Torr, Bauart BALZERS, NV 3 .
- (b) eine Kalt-Entladungs-Meßzelle, Meßbereich 5×10^{-3} bis 2×10^{-6} Torr, Bauart BALZERS, Typ HV2.

Als Speise- und Anzeigegerät dient das BALZERS Gerät KVG 613 .

Kapitel 8

Das Reaktions-System

In dieser Arbeit wird die CO-Konvertierung am Tieftemperatur-Kontakt G-66 B von Girdler [34] untersucht. Das Reaktions-System setzt sich aus dem Katalysator und aus der Gasphase der Reaktanden zusammen. In diesem Kapitel wird zunächst das Reaktions-System kurz beschrieben, und in den nächsten Kapiteln wird versucht, die im Teil A entwickelte Theorie zur Klärung dieser Reaktion anzuwenden.

8.1 Der Katalysator

Der Katalysator bildet die Festphase im Reaktions-System. Frühere Untersuchungen von Schatz [33] haben gezeigt, daß bei einer Korngröße von $d_p \leq 0,5$ mm die Porendiffusion ohne signifikanten Einfluß auf die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bleibt. Bleibt man bei einer Korngröße $d_p = 0,5$ mm, dann haben Gasdurchsätze ≥ 40 NTP lit/h ebenfalls keinen Einfluß auf die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit. Daher werden für die Versuche Katalysatorkorngröße $\leq 0,5$ mm und Gasdurchsätze ≥ 40 NTP lit/h empfohlen. Der Katalysator wird von der Firma Girdler in Tabletten 5×5 mm geliefert. Für die Versuche muß man dann die Tabletten zerkleinern und in einer Siebmaschine in die verschiedenen Fraktionen aufteilen. Von den verschiedenen Fraktionen wird die Fraktion 0,4 - 0,5 für die Reaktorfüllung benutzt. Aus Gründen, die im Abschnitt 7.2 erläutert wurden, muß man mit einem höheren Gasdurchsatz arbeiten, und zwar (Wasserdampf einbezogen) $\dot{Q} \geq 150$ NTP lit/h.

Der Reaktor wurde mit 34,5 gr Katalysator, entsprechend einer Schütthöhe von 5,3 cm, gefüllt. Der Katalysator selbst ist sehr empfindlich gegenüber "Sintering". Deshalb sollte man während der Versuche einen sehr schnellen Temperaturanstieg vermeiden. Man sollte also die Höhe der Eingangs-Sprung-Signale begrenzt halten, damit die Temperatur-Signale nicht sehr groß sind bzw. nicht sehr steil ansteigen. Bei steilen Signalen läuft man Gefahr, daß der Katalysator lokal überhitzt wird.

Der frische Katalysator muß vor den Hauptversuchen einem Alterungs-Prozeß unterzogen werden, damit die anfängliche hohe und stark veränderliche Katalysatoraktivität auf einem tieferen und quasi stationären Wert gebracht wird (vgl. dazu die Angaben nach Girdler [34] und Schatz [33]).

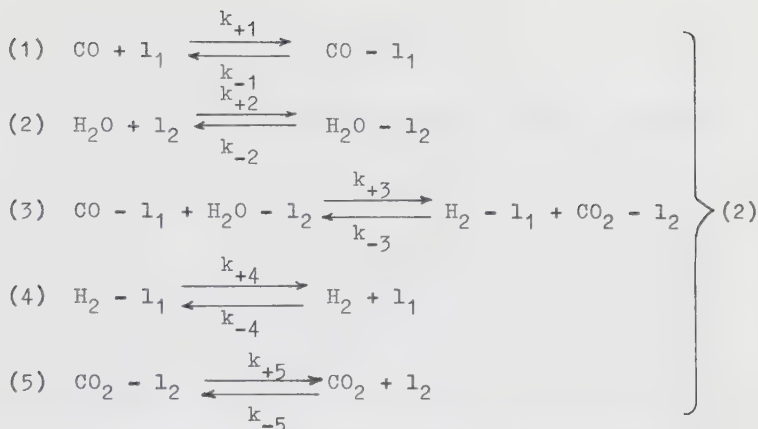
8.2 Das Reaktions-Modell

Die CO-Konvertierung wird durch folgende stöchiometrische Gleichung dargestellt:



Diese Reaktion ist eine heterogen katalytische Oberflächen-Reaktion, sie läuft also bestimmt nicht nach dem Schema (1), sondern in mehreren Teilschritten ab. Diese Teilschritte kann man in Sorptions- und Reaktionsteilschritte unterteilen. Allerdings weiß man a priori nicht, ob alle Reaktanden oder nur ein Teil in adsorbiertem Zustand an der Reaktion teilnehmen. Deshalb wird hier ein Reaktions-Schema vorausgesetzt, bei dem alle Reaktanden an der Reaktion in adsorbiertem Zustand teilnehmen. Später kann man aus den Ergebnissen der Untersuchungen sehen, ob dieses allgemeine Reaktions-Schema zutrifft oder ob man vereinfachen kann.

Es wird ferner angenommen, daß die vier Reaktanden CO, H₂O, CO₂ und H₂ an zwei verschiedenen aktiven Zentren adsorbiert werden, das aktive Zentrum l₁ für die Adsorption von CO und H₂ und das aktive Zentrum l₂ für die Adsorption von H₂O und CO₂. Damit entspricht l₁ einem Oxidations-Zentrum und l₂ einem Reduktions-Zentrum. Für den Reaktionsablauf kann man sich dann folgenden Mechanismus denken:



Das Reaktions-Schema (2) enthält die vier Sorptions-Schritte (1), (2), (4) und (5) und den Oberflächen-Reaktions-Schritt (3). Wie im Kap. 6 vereinbart, werden die Gasphasen-Konzentrationen der vier Reaktanden folgendermaßen bezeichnet:

CO mit C_1
H₂O mit C_2
H₂ mit C_3
und CO₂ mit C_4

Die Festphasen-Konzentrationen werden außerdem folgendermaßen bezeichnet:

l_1 mit n_1
 l_2 mit n_2
CO - l_1 mit n_{11}
H₂O - l_2 mit n_{22}
H₂ - l_1 mit n_{31}
CO₂ - l_2 mit n_{42}

Im nachfolgenden Kap. 9 wird versucht, anhand der Theorie im Teil A den Reaktionsmechanismus (2) zu testen.

Kapitel 9

Untersuchung über den Reaktions-Mechanismus

Laut Angaben des Herstellers liegt der Arbeitsbereich des Katalysators zwischen ca. 180°C und 370°C . Bei Temperaturen unterhalb 180°C findet kein Umsatz statt, bei Temperaturen oberhalb 370°C wird die Katalysatoraktivität durch Sinter-Effekte vermindert. Die Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsmechanismus umfassen einerseits Untersuchungen der reinen Sorptionsschritte, andererseits Untersuchungen der Sorptions-schritte bei gleichzeitiger Reaktion. Da es mit dem vorhandenen Reaktor nicht möglich ist, in seiner derzeitigen Ausführung bei tiefen Temperaturen zu arbeiten, liegt die untere Grenze für die Sorptionsuntersuchungen bei Raumtemperatur, d.i. ca. 25°C . Zur Untersuchung der Sorption von H_2O -Dampf ist ebenfalls eine untere Grenze um 100°C (bei 1 ata) gesetzt. Die untere Grenze für die Untersuchung der Reaktion liegt bei 180°C .

Um sicher zu sein, daß die Porendiffusion keinen Einfluß auf die Reaktion hat, wird im Anhang 9A1 anhand von Literatur-Daten gezeigt, daß für die ausgewählte Katalysatorpartikelgröße $d_p = 0,4$ bis $0,5$ mm die Porendiffusion mindestens um zwei Zehnerpotenz schneller als die Reaktion ist; somit hat sie keinen Einfluß auf die Reaktionskinetik.

9.1 Untersuchung der reinen Sorptionsteilschritte

9.11 Sorption von CO

In Abb. 9.11-1 ist ein reines Sorptions-Signal für CO gezeigt. Wie man sieht, findet keine meßbare Adsorption statt. Sinngemäß zum Kap. 6 (Abschn. 6.1) sind folgende Alternativen möglich:

- (1) die Sorption verläuft sehr langsam,
- (2) die mittlere Verweilzeit τ_0 ist klein und somit ist die Dämpfung der Signalfrent gering (d.h. die Querschnitts-Be-lastung ist zu hoch),
- (3) es findet überhaupt keine Sorption statt.

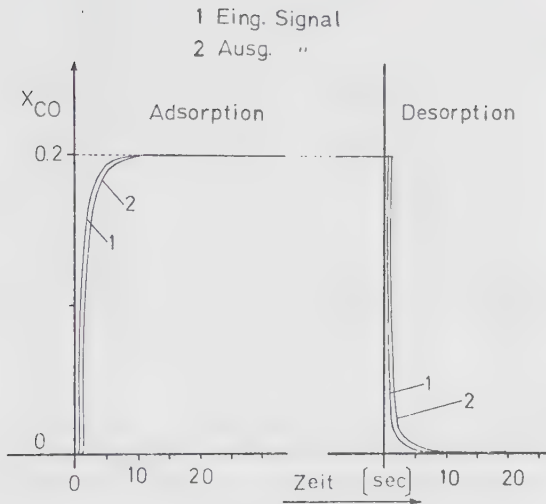


Abb. 9.11-1 Reines Sorptions-Signal für CO (Kapillare 1 m, 200 °C, Reaktor 25 °C, Gasdurchsatz 200 Blit/h, MS : Manual M 12)

Falls die erste Alternative zutreffen würde , müßte der Sorptionsschritt der langsamste im gesamten Reaktionsschema sein . Um die drei Alternativen voneinander zu unterscheiden , muß man das Übergangsverhalten der CO -Sorption kombiniert mit Reaktion studieren (vgl. Abschnitt 6.2) . Dies geschieht in Abschnitt 9.21 .

9.12 Sorption von H_2

Die Untersuchung der reinen Sorption von H_2 führt zum gleichen Ergebnis wie im Falle von CO , wie man aus Abb. 9.12-1 ersieht. Sinngemäß gelten die gleichen Kommentare wie im Falle von CO.

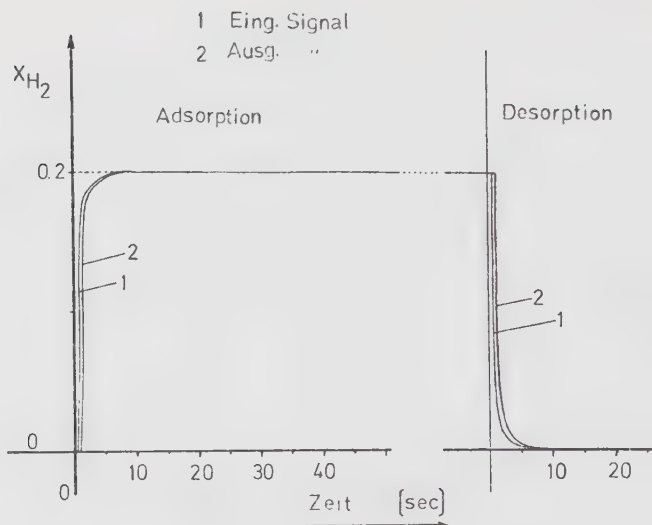


Abb. 9.12-1 Reines Sorptions-Signal für H_2 (sonstige Bedingungen wie bei Abb. 9.11-1)

9.13 Sorption von CO_2

Die Untersuchung der reinen Sorption von CO_2 führt bei Reaktortemperaturen von rd. $180^\circ C$ zum gleichen Ergebnis wie im Falle von CO und H_2 . D.h. bei Reaktortemperaturen im Arbeitsbereich des Katalysators findet keine meßbare Sorption von CO_2 statt. Hingegen findet bei tieferen Temperaturen, wie z.B. $25^\circ C$, eine deutlich meßbare Sorption statt, wie die gemessenen Sorptions-Signale in Abb. 9.13-1 zeigen. Dabei bedeutet τ'_0 die mittlere Zeit, welche ein Signal eines nicht adsorbierten Gases benötigt, um die Strecke zwischen den Probenahmestellen vor und nach dem Katalysatorbett durchlaufen zu können. Diese Zeit ist etwas größer als die mittlere Verweilzeit im Katalysatorbett τ_0 und hängt allein von der Hydrodynamik, d.h. im allgemeinen Fall von der Strömungsgeschwindigkeit und von der axialen Dispersion ab. Für einen kurzen Reaktor mit Propfenströmung

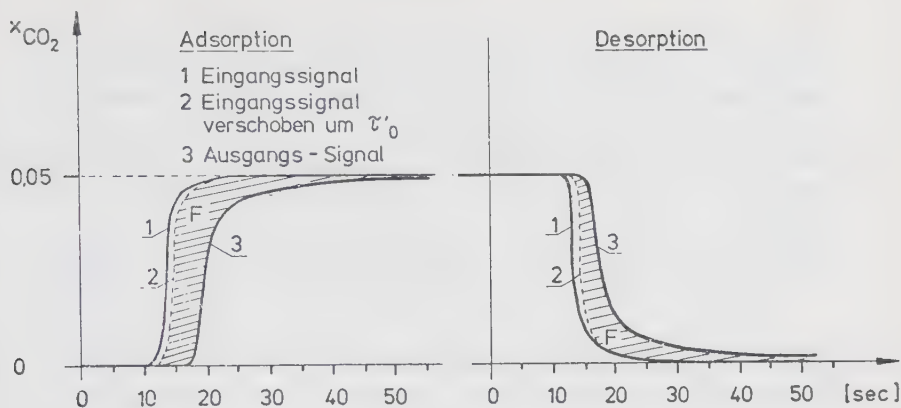


Abb. 9.13-1 Reine Sorptions-Signale von CO_2 bei $25^\circ C$
 Gasdurchsatz $\dot{Q} = 100 \text{ l/h}$; Katalysator Girdler G 66 B
 Massenspekt. : Manual M44

hängt τ'_0 nur von der Strömungsgeschwindigkeit ab. Die Zeit τ'_0 läßt sich in diesem Fall anhand eines Sprung-Signals z.B. mit He feststellen. Ein solches Sprung-Signal ist in Abb. 7.2-1 gezeigt. Da das Reaktorsystem ein vom Signalgenerator erzeugtes Signal ideal überträgt, arbeitet der Reaktor bei einer Gasbelastung $\dot{Q} \geq 150 \text{ NTP lit/h}$ wie ein ideales Strömungsrohr. Das in Abb. 9.13-1 gezeigte Sorptions-Signal von CO_2 wurde bei einem Gasdurchsatz $\dot{Q} = 100 \text{ NTP lit/h}$ aufgenommen. Dargestellt ist sowohl ein Adsorptions- als auch ein Desorptions-Signal. Die schraffierte Fläche F ist ein Maß für die adsorbierte CO_2 -Menge auf den Katalysator. Bei den Versuchen konnte man den Gesamtdruck im Reaktor praktisch konstant auf 1 ata halten, weil unter den Versuchsbedingungen der Druckabfall in der Katalysatorschicht sehr gering ist (einige cm H_2O), so daß auch der Gasdurchsatz vor dem Katalysator während der Übergangszeit der Adsorption oder der Desorption konstant auf ca. 1 ata blieb. Da jedoch bei der Adsorption CO_2 von der Gasphase in die Festphase übergeht und dort festgehalten wird, muß man annehmen, daß bei der Adsorption während der Übergangszeit der Gasdurchsatz in der Katalysatorschicht kleiner als der stationäre Durch-

satz $\dot{Q}_\infty$ sein wird. Sinngemäß muß bei der Desorption der Gasdurchsatz größer als $\dot{Q}_\infty$ sein. Somit stellt ein Beobachter fest, daß der Durchsatz $\dot{Q}(z,t)$ während der Übergangszeit eines Sorptions-Signals verschieden von dem erwarteten Soll-Wert $\dot{Q}_\infty$ ist. Damit ist aber die Strömungsgeschwindigkeit nicht mehr konstant und die Materialbilanz muß jetzt lauten:

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_4}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial c_4}{\partial z} + c_4 \cdot \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \cdot r_4 = 0 \quad (9.13-1)$$

wobei λ_1 nach einer alten Definition:

$$\lambda_1 = 1 + \epsilon_p \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon}$$

ist. Offensichtlich gilt außerdem:

$$\dot{Q}(z,t) = \dot{Q}_T + \dot{Q}_4(z,t), \quad (9.13-2)$$

wobei $\dot{Q}_T$ den Gasdurchsatz des Trägergases darstellt. $\dot{Q}_T$ ist während der gesamten Übergangszeit der Sorption konstant. Daraus folgt aber leicht, daß

$$c_4(z,t) = \frac{\dot{Q}_4(z,t)}{\dot{Q}(z,t)} \cdot \frac{1}{V_M}$$

und aus dieser Gl. kann man ableiten, daß:

$$\dot{Q}(z,t) = \frac{1 - V_M \cdot c_{4\infty}}{1 - V_M \cdot c_4(z,t)} \cdot \dot{Q}_\infty \quad (9.13-3)$$

und analog

$$u(z,t) = \frac{1 - V_M \cdot c_{4\infty}}{1 - V_M \cdot c_4(z,t)} \cdot u_\infty \quad (9.13-4)$$

Aus Gl. (9.13-4) folgt aber:

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{1 - v_M \cdot c_{4\infty}}{(1 - v_M c_4)^2} \cdot v_M \cdot u_\infty \frac{\partial c_4}{\partial z} \quad (9.13-5)$$

Damit geht Gl. (9.13-1) über in :

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial c_4}{\partial t} + u_\infty \cdot \frac{1 - v_M c_{4\infty}}{(1 - v_M c_4)^2} \cdot \frac{\partial c_4}{\partial z} + \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \cdot r_4 = 0 \quad (9.13-6)$$

d.h. die Charakteristik α_0 ist keine Gerade mehr, sondern im allgemeinen eine krummlinige Kurve in der (t, z) -Ebene .

Es ist nun bekannt , daß die Fläche F kleiner wird , falls der Durchsatz vergrößert wird und umgekehrt . Damit ist aber klar , daß unter den gegebenen Bedingungen beim Adsorptions-Signal die Fläche F größer wird als bei einem Desorptions-Signal, wie dies auch klar aus Abb. 9.13-1 zu sehen ist .

Für die Durchführung von Sorptionsmessungen ist es nun notwendig , daß man die adsorbierte Gasmenge aus der Fläche F (i. allg. aus der Form des Ausgangs-Signals) bestimmen kann . Nun stellt man durch Bilanzierung leicht fest , daß folgende Gasmenge an der Sorptionsteilnimmt :

$$\delta_m(z, t) = \int_{t'_0}^t \left[\dot{Q}_\infty \cdot c_4^0(z, t) - \dot{Q}(z, t) \cdot c_4(z, t) \right] \cdot dt \quad (9.13-7)$$

Dabei bedeutet $c_4^0(z, t)$ das Ausgangs-Signal ohne Sorption und ist praktisch identisch mit dem um die Zeit t'_0 verschobenen Eingangssignal .

Berücksichtigt man Gl. (9.13-3) , dann erhält man aus Gl.

(9.13-7) :

$$\delta_m(z, t) = \int_{t'_0}^t \dot{Q}_\infty \cdot \left[c_4^0(z, t) - \frac{1 - v_M \cdot c_4}{1 - v_M \cdot c_4(z, t)} \cdot c_4(z, t) \right] dt \quad (9.13-8)$$

Gl. (9.13-8) führt zu einem positiven Wert von δ_m für ein Adsorptions-Signal und zu einem negativen Wert für ein Desorptions-Signal . Das Integral (9.13-8) ist zudem besonders einfach , wenn das Adsorptions-Signal ein Schock-Signal ist . In diesem Fall ist nämlich in der Zeit $(\Delta t)_{\text{Schock}}$ zwischen dem Erscheinen der Gaswellen-Front und der Schockwellen-Front das Signal $c_4(z,t)$ Null . Damit erhält man aus Gl. (9.13-8):

$$\left[\delta_m(z,t) \right]_{\text{Ads, Schock}} = \dot{Q}_\infty \cdot \int_{\tau'_0}^{\tau'_0 + (\Delta t)_{\text{Schock}}} c_4^0(z,t) \cdot dt \quad (9-13-9)$$

Die reinen Sorptions-Untersuchungen für CO_2 konnten in dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht abgeschlossen werden . Die Arbeit wird jedoch weitergeführt , wobei die hier entwickelte Theorie als wichtige Grundlage dienen kann . Dabei sollten in künftigen Untersuchungen parallel zu den Gasphasen-Signalen $c_4(z,t)$ auch Festphasen-Signale aufgenommen werden , indem man z.B. die Veränderung der Leitfähigkeit des Katalysators während der Sorption registriert (vgl. dazu [10, 20, 35, 36]).

9.14 Sorption von H_2O

Die Untersuchungen der reinen Sorption von H_2O zeigt , daß bei Temperaturen oberhalb 100°C eine meßbare Sorption auftritt . Sorptions-Signale bei drei verschiedenen Temperaturen sind in Abb. 9.14-1 dargestellt . Die adsorbierte Gasmenge ist bei 110°C relativ groß und nimmt mit steigender Temperatur ab . Natürlich kann man allein aufgrund dieser Kurven nicht unter-

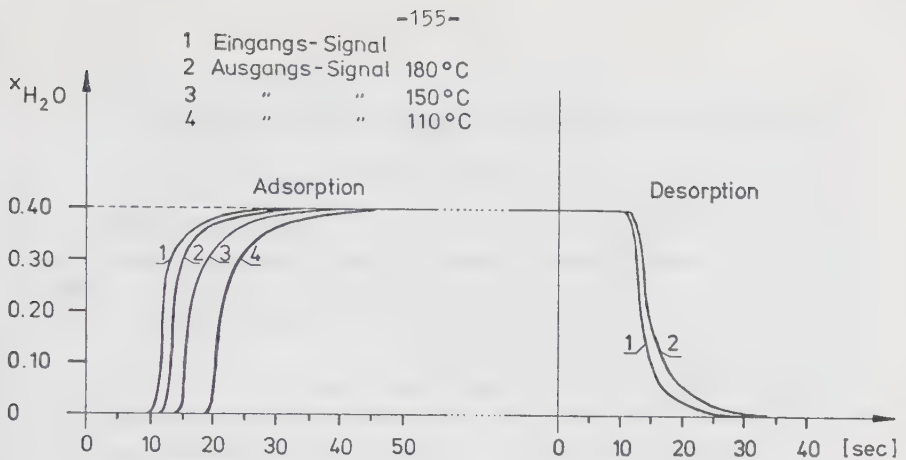


Abb. 9.14-1

Reine Sorptions-Signale v. Wasserdampf b. 3 versch. Reaktortemperaturen
 Gasdurchsatz $\dot{Q} = 200 \text{ l/h}$; Katalysator Girdler G 66 B
 (Massenspektrometer : Manual Masse 18)

scheiden , ob es sich um eine Physisorption oder eine Chemisorption handelt ; möglich ist auch , daß beide gleichzeitig ablaufen . Aus Zeitgründen konnte auch die Sorption von H_2O nicht vollständig geklärt werden . Dazu bedarf es Untersuchungen sowohl in der Gasphase als auch in der Festphase . Auf jedem Fall steht aber fest , daß auch bei 180°C noch eine meßbare Adsorption von Wasserdampf am Katalysator stattfindet . Da ungefähr bei dieser Temperatur die Reaktion "zündet" , kann man annehmen , daß die H_2O -Sorption einen wesentlichen Einfluß auf den gesamten Reaktionsablauf hat . Da allerdings bei allen drei Temperaturen die Ausgangs-Signale 2, 3, 4 parallel zum Eingangs-Signal 1 verlaufen , sind die drei Sorptions-Signale Schock-Wellen , wie sie im Abschnitt 6.4 behandelt wurden . Das bedeutet aber , daß die H_2O -Sorptions-Isothermen von der Langmuir' oder Freundlich'schen Form sind . Um die Art des Einflusses von H_2O auf die Reaktion klären zu können , muß man die H_2O -Sorption kombiniert mit der Reaktion studieren ; dies geschieht im Abschnitt 9.22 . Für die Auswertung der H_2O -Sorptions-Schock-Wellen kann man die Beziehungen , welche im Abschnitt 9.13 bei der CO_2 -Sorption abgeleitet wurden , benutzen .

9.2 Untersuchung der Sorption kombiniert mit Reaktion

9.21 Sprung-Signale von CO bei konstantem H₂O-Anteil

Bei diesen Untersuchungen wurden Sprung-Signale von CO von 0 Vol. % auf verschiedenen Konzentrations-Niveaus studiert , bei einem konstanten H₂O-Anteil von 40 Vol. % , mit N₂ als Trägergas , ohne H₂ und CO₂ bei verschiedenen Reaktortemperaturen und verschiedenen Gasdurchsätzen .

Diese Versuchstechnik wurde bevorzugt , weil :

(a) Vor dem Sprung ein stationärer Zustand ohne Reaktion herrscht und sich damit leicht die Temperatur des Reaktors isotherm regeln läßt . Die Schwankungen des stationären Ausgangs-Temperaturprofils $T_0(z)$ innerhalb der Katalysatorschicht haben 1 bis 2 ° C betragen ; das Profil $T_0(z)$ konnte deshalb als isotherm betrachtet werden .

(b) Vor dem Sprung wird der Katalysator mit H₂O vorbe-handelt . Damit liefert die Sprung-Antwort eine Aussage über den Einfluß von CO auf die Reaktion.

(c) Die Variation des Niveaus von CO , des Gasdurchsatzes und der Katalysatortemperatur wurde mit dem Ziel gemacht , die Reaktionskinetik zu klären .

Im Abschnitt 9.11 wurde bei der Untersuchung der reinen Sorption von CO festgestellt , daß (1) entweder keine Sorption von CO stattfindet und CO direkt mit den aktiven Zentren der Festphase zu CO₂ reagiert oder (2) die Sorption sehr langsam verläuft oder (3) die mittlere Verweilzeit sehr klein ist , weil die Querschnittsbelastung sehr hoch ist , und damit die Dämpfung der Signalfront gering ist .

In Abb. 9.21-1 und 9.21-2 werden typische CO₂- Signale bei verschiedenen Ausgangs-Temperaturen und Gasdurchsätzen sowie verschiedenen CO-Signal-Pegel gezeigt . Die gezeichneten Punkte sind die tatsächlich gemessenen Punkte , die durchgezogene Linie stellt den vermutlichen Signal-Verlauf dar . Zunächst kann man feststellen , daß auf einen Sprung von CO in H₂O-Atmosphäre ein spontanes CO₂-Signal mit einer klaren Front, ohne irgendwelche Verspätung , entsteht . Damit sind aber automatisch beide Fälle (2) und (3) ausgeschlossen . Denn die Gasfront bei der reinen Sorption auf der Charakteristik α_0 ist immer eine Grenzlinie , die niemals unterschritten werden darf

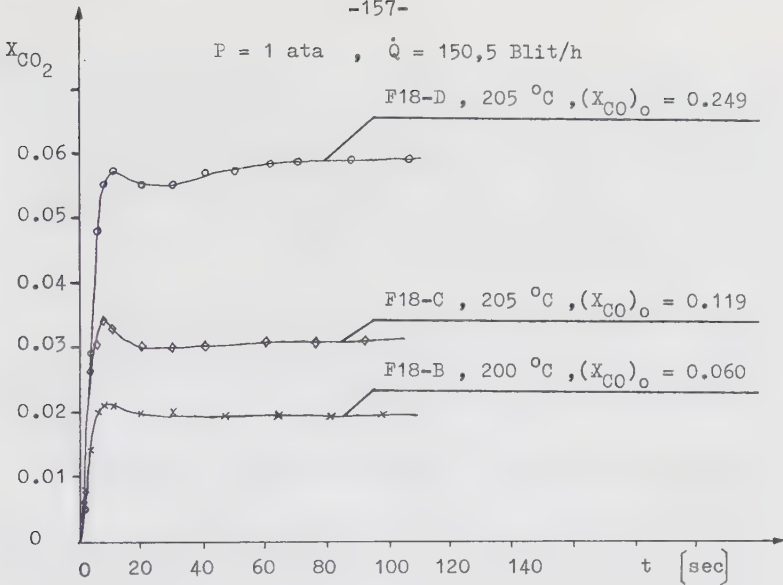
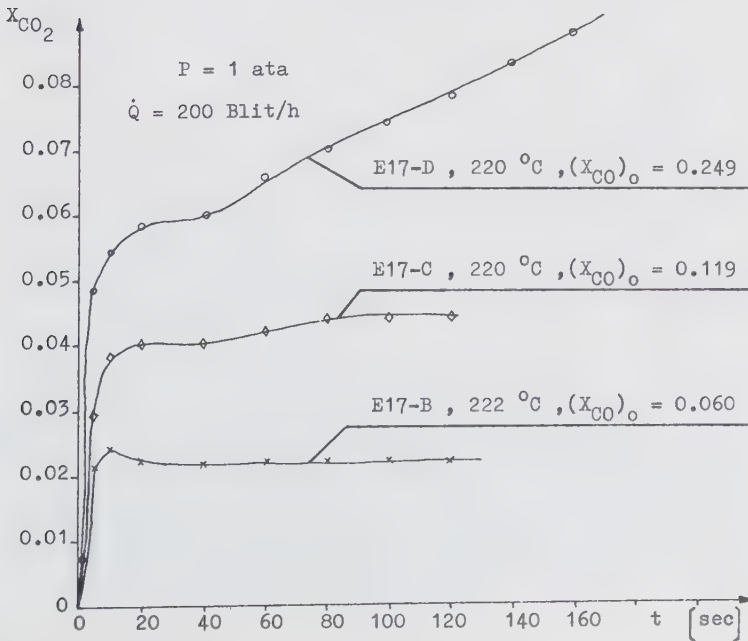


Abb. 9.21-1 (oben) Übergangsfunktionen bei der CO-
Abb. 9.21-2 (unten) Konvertierung. Sprung von CO in
 H_2O -Atmosphäre.



(vgl. Abschnitt 6.2) . In diesem Fall müßte die Dämpfung der CO-Welle bei Reaktion größer sein als bei der reinen Sorption , was nicht zulässig ist . Außerdem , da Sorption und Reaktion nacheinander ablaufen würden , liefert die Momentaufnahme des Konzentrationsprofils $c_1^{(o)}(\tau, x)$ auf der Linie α_o ein Maß für die adsorbierte Menge im Reaktor $\int m^{(o)}$ auf der Linie α_o . Die CO-Menge $\int m^{(o)}$ müßte adsorbiert werden , um nachher zu CO_2 zu reagieren . Falls Sorption und Reaktion nacheinander ablaufen , müßte also eine meßbare Adsorption auftreten und auch bei der reinen Sorption eine meßbare CO-Sorption festgestellt werden können . Da dies nicht der Fall ist , bleibt übrig, daß :

gasförmiges CO mit der Festphase-Oberfläche direkt zu CO_2 reagiert .

Ob parallel zur Reaktion noch eine geringe CO-Sorption abläuft, welche im Gassignal nicht meßbar ist , kann nur anhand von Untersuchungen der Festphase festgestellt werden (vgl. [10, 20, 35, 36]) .

Das Übergangs-Verhalten des Reaktors , wie es in der Abb. 9.21-1 und 2 gezeigt wird , enthält zunächst die Front des Signals , die zur Untersuchung der Reaktionskinetik herangezogen werden kann . Dies erfolgt im Abschnitt 9.4 . Nach der Signalfont folgen die sekundären Einflüsse der T-Welle , die in einem fest adiabatischen Reaktor , wie er in dieser Arbeit benutzt wurde , sehr stark sind . Außerdem treten zusätzlich bei der betrachteten Reaktion die sekundären heterogen-katalytischen Signale auf . Bei tieferer Temperatur (vgl. Abb. 9.21-1) oder bei kleinem CO-Signalpegel (vgl. Abb. 9.21-2 untere Kurve) ist die T-Welle nicht so stark und man kann den Einfluß der sekundären heterogen-katalytischen Signale deutlich erkennen . Es zeigt sich , daß der isotherme stationäre Zustand bezüglich der CO_2 -Konzentration tiefer liegt als die Signalfont und in jedem Fall auch tiefer als der in den Abb. 9.21-1 und 2 erreichte stationäre Zustand ist , da hier i.allg. die Reaktortemperatur nach dem Erreichen konstanter Austrittskonzentration höher als die stationäre $T_o(z)$ Ausgangs-Temperatur ist , was zu einem erhöhten CO-Umsatz führt . Dies liefert sofort als wichtige Information , daß der Verbrauch der aktiven Zentren , mit welchen CO reagiert , schneller als deren Regeneration ist.

Bei höheren Temperaturen oder bei großen CO-Signalpegeln (vgl. Abb. 9.21-2 die zwei oberen Kurven) werden die sekundären katalytischen Effekte von der starken T-Welle überschattet, so daß hier keine so einfache Aussage möglich ist. Es folgt daraus allgemein, daß es empfehlenswert ist, die Dynamik dieser Reaktion - und sinngemäß auch jeder anderen heterogen-katalytischen Reaktion - in einem isothermen Reaktor zu studieren.

9.22 Sprung-Signale von H_2O bei konstantem CO-Anteil

Solche Signale sind besonders interessant, da die H_2O -Sorption unter den Versuchsbedingungen meßbar ist und die reinen H_2O -Sorptions-Signale Schock-Signale sind (vgl. Abschnitt 9.14). In Abb. 9.22-1 werden Übergangsfunktionen bei einem H_2O -Sprung in CO-Atmosphäre gezeigt. Da nur ein einziges Massenspektrometer zur Verfügung stand, wurden drei Versuche mit Sprung-Signalen von H_2O bei gleichem Signalpegel und bei gleichem stationärem Ausgangs-Temperaturprofil $T_0(z)$ nacheinander durchgeführt und jeweils die Übergangsfunktion eines anderen Reaktanden registriert. Die Numerierung der Signale 1, 2, 3 entspricht deren zeitlicher Folge. Wie man sieht, sind jedoch die jeweils mitregistrierten T-Signale unterschiedlich, d.h. die Versuche nicht exakt vergleichbar; in jedem Fall sind aber die T-Signale viel langsamer als die Konzentrations-Signale. So z.B. das T-Signal 3 und das CO_2 -Signal haben einen niedrigeren stationären Wert erreicht als die übrigen Signale [z.B. stationärer H_2O -Molenbruch = 0.22, stationärer H_2 -Molenbruch = 0.18, Summe $0.22 + 0.18 = 0.40$ entsprechend der Eintrittskonzentration und stationärer T-Signal-Wert für Signale 1 und 2 = $300^\circ C$, während stationärer CO_2 -Molenbruch = 0.13, stationärer T-Signal-Wert für Signal 3 = $280^\circ C$]. Eine Erklärung dafür ist, daß wahrscheinlich während der Aufnahme von Signal 3 die Wasserdosierpumpe oder der Verdampfer gestört wurden und damit die H_2O -Konzentration geringer war.

Bemerkung: Die drei C-Signale 1, 2, 3 wurden kontinuierlich vom Massenspektrometer aufgenommen (Manual M18, M2, M44). Die Eichkurven waren linear, die Vermischung in der Kapillaren wurde getestet und war gering. Man sollte künftig bei einem einzigen H_2O -Sprung simultan alle C-Signale registrieren (Repeat, Massenbereich 0-50). Dabei benötigt man allerdings eine Speicherung der Daten auf Band oder Lochstreifen. Die Eichkurven sind dann jedoch nicht linear.

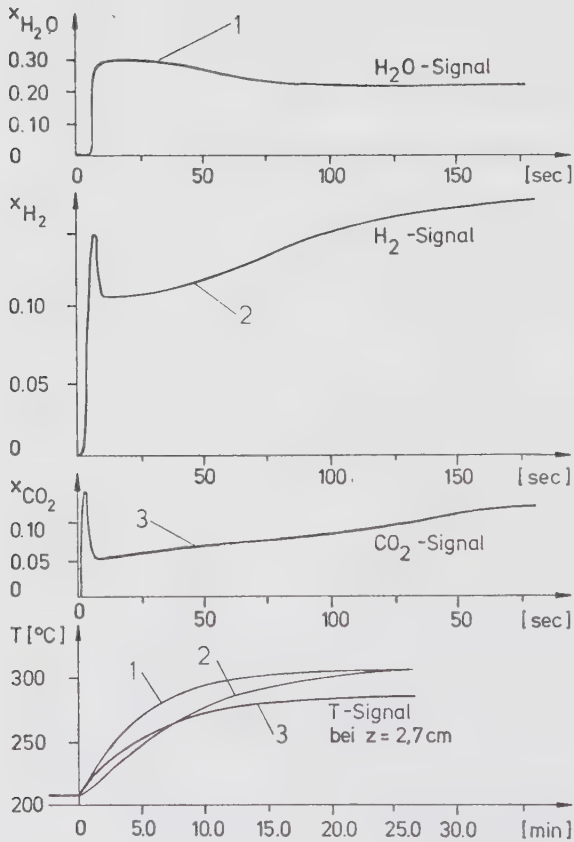


Abb.9.22-1

Übergangsfunktionen b.d. CO-Konvertierung
 (Sprung von 20 %CO, 80 %N₂, 0 %H₂O
 auf 20 %CO, 40 %N₂, 40 %H₂O)

$\dot{Q} = 200$ Blit/h , Katalysatormasse = 35 gr

Betrachtet man nun die Konzentrations-Signale , dann fallen folgende Merkmale auf :

(a) Die Reaktions-Produkte CO_2 und H_2 laufen schneller als das H_2O -Signal . Der Wasserdampf braucht mit Reaktion eine längere Zeit (ca. 7 sec) , während er ohne Reaktion weniger als 4 sec (vgl. dazu Abb. 9.14-1) benötigte , um an den Reaktorausgang zu gelangen .

(b) Die CO_2 - und H_2 -Signale zeigen eine scharfe Konzentrations-Spitze an der Signal-Front , wobei die CO_2 -Spitze viel größer als die H_2 -Spitze ist . Anders als bei den Abb. 9.21-1 und 2 , wo der Überschuß an der Signalfont auf die sekundären heterogen-katalytischen Effekte zurückgeführt wurde , entsteht hier die Signal-Spitze durch die langsame H_2O -Schock-Welle . Da H_2O vom Reaktor festgehalten wird , fehlt bis zum Eintreffen der H_2O -Schock-Welle am Reaktorausgang eine der Komponenten des Reaktionsgemisches , nämlich H_2O . Dadurch entsteht der hier beobachtete Konzentrations- (und nicht Mengen-) Überschuß .

(c) Die CO_2 - und H_2 -Signale entstehen spontan , ihre Steigung ist sehr groß . Während aber das H_2 -Signal einen "vernünftigen" Verlauf zeigt (Bemerkung: nach der Theorie im Abschnitt 6.42 müßten die Produkt-Signale langsam von Null aus ansteigen) , der mit der langsamen H_2O -Schock-Welle in Verbindung gebracht werden kann , ist das CO_2 -Signal viel schärfer in seinem Anstiegsast. D.h. sofort nach dem H_2O -Sprung entsteht eine scharfe CO_2 -Welle , die sich auf der Gasfront α_0 fortbewegt . Dies kann aber nur dann stimmen , wenn die H_2O -Schock-Welle früher adsorbiertes CO_2 aus dem Katalysator verdrängt und dieses verdrängte CO_2 sich zu dem aus der Reaktion entstehenden CO_2 zum Signal 3 addiert . Woher dieses CO_2 stammt , wird im Abschnitt 9.4 eingehend diskutiert . Hier sei nur daran erinnert, daß CO_2 bei Umgebungstemperatur vom Katalysator meßbar adsorbiert wird und daß der Katalysator aus ZnO , CuO und Al_2O_3 besteht . Wahrscheinlich werden H_2O und CO_2 auf den gleichen aktiven Zentren adsorbiert , z.B. auf ZnO , wobei H_2O stärker als CO_2 adsorbiert wird , so daß H_2O das adsorbierte CO_2 aus dem Katalysator verdrängen kann . Mehr Klarheit darüber können künftige gleichzeitige Untersuchungen der Festphase liefern . Folgende Beobachtung erhärtet aber die Richtigkeit dieser Hypothese . Errechnet man den Quotient zwischen Signal-Spitze und dem sich gleich danach einstellenden quasistationären Wert, er-

gibt sich für H_2 : $0,15/0,11 = 1,365$ und für CO_2 : $0,15/0,055 = 2,74$. Theoretisch durfte der Quotient $100/(100 - \% H_2O) = 100/(100 - 40) = 1,67$ betragen . Die Tatsache , daß der Quotient für H_2 etwas kleiner als 1,67 ist , kann leicht durch das relativ langsame Ansteigen des H_2 -Signals erklärt werden , was auch vernünftig ist . Die Tatsache aber , daß der Quotient für CO_2 viel größer als 1,67 ist , bedeutet , daß eine Verdrängung von CO_2 durch die H_2O -Schock-Welle eingetreten sein muß.

Die unter (a), (b), (c) zitierten Beobachtungen sind typische Merkmale einer Schock-Welle kombiniert mit Reaktion , wie sie im Abschnitt 6.42 behandelt wurden . Die Frage nun , ob Sorption und Reaktion parallel oder nacheinander ablaufen , kann man leicht in folgender Weise beantworten :

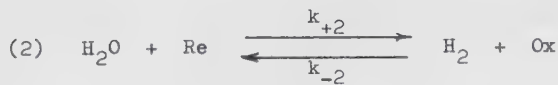
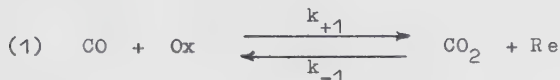
Falls Sorption und Reaktion parallel ablaufen , läßt sich erklären , warum bei den Signalen im Abschnitt 9.21 die Regeneration der aktiven Zentren langsamer als deren Verbrauch erfolgt . Falls jedoch Sorption und Reaktion nacheinander ablaufen würden ; hätte die Tatsache , daß die Regeneration langsamer als der Verbrauch ist , bedeutet , daß die Adsorption von H_2O langsamer als die Reaktion von adsorbiertem H_2O mit CO ist. Dies steht aber in Widerspruch zu der Tatsache , daß die H_2O -Sorption extrem schnell abläuft und dabei Schock-Wellen erzeugt . Hätte zusätzlich zu der schnellen H_2O -Sorption noch eine langsame stattgefunden , müßte man sie aus den reinen H_2O -Sorptions-Signalen erkennen (vgl. Abschnitt 6.423) .

Damit ist eindeutig festgestellt , daß H_2O aus der Gasphase mit den aktiven Zentren der Oberfläche direkt reagiert , während gleichzeitig parallel dazu eine extrem schnelle meßbare H_2O -Sorption stattfindet , welche zu Schock-Wellen-Erscheinungen führt.

9.3 Aufstellung des wahrscheinlichsten Reaktions-Mechanismus

Im Abschnitt 9.2 haben wir gesehen , daß CO aus der Gasphase direkt mit den aktiven Zentren der Katalysator-Oberfläche zu CO_2 reagiert . Ebenfalls reagiert H_2O direkt aus der Gasphase mit der Katalysator-Oberfläche zu H_2 . Gleichzeitig wird H_2O meßbar auf dem Katalysator adsorbiert , diese Adsorption verläuft parallel zur Reaktion , ist extrem schnell und führt zur

Entstehung von typischen Schock-Wellen . Damit läßt sich nun das im Abschnitt 8.2 abgeleitete Reaktions-Modell folgendermaßen umformen:



Der Schritt (3) sollte nach einer Langmuir' oder Freundlich'schen Isotherme verlaufen , ist extrem schnell , steht stets im Gleichgewicht und führt zur Entstehung von Schock-Wellen . Bei den Schritten (1) und (2) bedeuten Re und Ox einen Reduktions- bzw. einen Oxidations-Zustand eines aktiven Zentrums , z.B. könnte Re ein defektes und Ox ein freies Elektron bedeuten .

Das hier abgeleitete Reaktionsschema soll nun im folgenden Abschnitt 9.4 auf seine Gültigkeit geprüft werden .

9.4 Auswertung der Meßergebnisse und Aussage über den Reaktionsmechanismus

Wegen des Schock-Wellen-Verhaltens von H_2O wurden nur CO -Sprung-Signale in H_2O -Atmosphäre studiert . Solche Signale wurden bereits im Abschnitt 9.21 beschrieben . Bei den Untersuchungen ist die H_2O -Konzentration stets auf 40 Vol. % konstant gehalten worden . Variiert wurden der Gasdurchsatz, der Signalpegel des CO -Sprunges und das Temperatur-Niveau des isothermen stationären Ausgangs-Temperaturprofils $T_0(z)$. Für die Bezeichnung der Versuche wurde ein dreistelliger Name benutzt: die erste Stelle charakterisiert das Temperatur-Niveau , die zweite den Gasdurchsatz und die dritte den CO -Signalpegel . Die Ver-

suche wurden auf folgenden Niveaus durchgeführt:

Referenz-Temperatur-Niveaus

180 ° C	Bezeichnung G
200 ° C	" F
220 ° C	" E
260 ° C	" C

Referenz-Gasdurchsatz-Niveaus [in B lit/h = unter den Betriebsbedingungen eingestellte Gasdurchsätze (25 ° C, 1 ata) bei der Eichung der Rotameter , Genauigkeit $\pm 4\%$].

150,5 B lit/h	Bezeichnung 18
200 "	" 17
300 "	" 16

Referenz-CO-Signal-Pegel in Molanteil , Genauigkeit $\pm 0.2\%$

0.030	Bezeichnung A
0.060	" B
0.119	" C
0.249	" D
0.274	" E

Bei den Versuchen wurde allein die Signalfront des CO₂-Signals ausgewertet . Es wurde nicht die gesamte Übergangsfunktion berücksichtigt , weil deren Auswertung einen erheblichen Rechenaufwand erfordert hätte , sondern nur die Konzentrationsfront . Die Meßergebnisse sind in der Tab. 9.4-1 enthalten . Darin bedeuten im einzelnen :

- X4 Molanteil von CO₂ gemessen an der Signalfront
- Y Gasdurchsatz der Serie 18/Gasdurchsatz des aktuellen Versuchs
- X10 Signalpegel des CO-Sprungs in Molanteilen
- TMP Temperatur-Niveau des isothermen Ausgangszustandes in ° C .

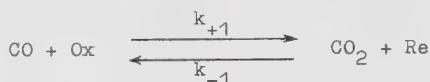
Diese Meßergebnisse sind nach der Theorie im Teil A und nach dem Mechanismus im Abschnitt 9.3 die Signal-Dämpfung entlang der Charakteristik α_o . Es gilt somit :

$$\left(\frac{dc_1}{dt} \right) \alpha_o = - \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \cdot (r_1) \alpha_o \quad (9.4-1)$$

Tab. 9.4-1

X4	Y	X10	YMP	
0.012	1.	0.060	199.	SERIE G 13-0
0.028	1.	0.274	180.	SERIE G 13-2
0.015	1.	0.060	180.	SERIE G 16-0
0.017	1.	0.119	180.	SERIE G 16-0
0.034	1.	0.274	182.	SERIE G 16-2
0.004	0.752	0.030	190.	SERIE G 17-A
0.016	0.752	0.249	189.	SERIE G 17-0
0.057	1.	0.249	204.	SERIE F 18-7
0.026	1.	0.060	200.	SERIE F 13-3
0.058	1.	0.249	205.	SERIE F 18-0
0.062	1.	0.274	210.	SERIE F 16-E
0.021	1.	0.060	200.	SERIE F 16-3
0.035	1.	0.119	205.	SERIE F 18-0
0.054	1.	0.249	208.	SERIE F 12-3
0.060	1.	0.274	210.	SERIE F 18-6
0.034	1.	0.119	200.	SERIE F 13-2
0.006	0.752	0.030	200.	SERIE F 17-A
0.012	0.752	0.060	201.	SERIE F 17-3
0.025	0.752	0.119	202.	SERIE F 17-C
0.040	0.752	0.249	205.	SERIE F 17-J
0.042	0.752	0.274	205.	SERIE F 17-E
0.005	0.502	0.030	200.	SERIE F 15-A
0.009	0.502	0.060	200.	SERIE F 16-B
0.016	0.502	0.119	202.	SERIE F 16-C
0.027	0.502	0.249	204.	SERIE F 16-U
0.023	0.502	0.274	206.	SERIE F 16-E
0.031	1.	0.060	220.	SERIE E 18-0
0.030	1.	0.060	220.	SERIE E 18-3
0.051	1.	0.119	220.	SERIE E 18-C
0.077	1.	0.249	220.	SERIE E 18-0
0.084	1.	0.274	220.	SERIE E 13-E
0.083	1.	0.274	220.	SERIE E 18-E
0.080	1.	0.249	220.	SERIE E 18-0
0.011	0.752	0.030	220.	SERIE E 17-A
0.025	0.752	0.060	220.	SERIE E 17-B
0.042	0.752	0.119	220.	SERIE E 17-C
0.064	0.752	0.249	225.	SERIE E 17-0
0.068	0.752	0.274	225.	SERIE E 17-E
0.066	0.752	0.274	227.	SERIE E 17-1
0.017	0.752	0.030	224.	SERIE E 17-A
0.028	0.752	0.060	224.	SERIE E 17-B
0.044	0.752	0.119	224.	SERIE E 17-C
0.065	0.752	0.249	224.	SERIE E 17-0
0.070	0.752	0.274	224.	SERIE E 17-E
0.069	0.752	0.249	224.	SERIE E 17-0
0.042	0.752	0.119	224.	SERIE E 17-C
0.070	0.752	0.249	224.	SERIE E 17-0
0.074	0.752	0.274	224.	SERIE E 17-L
0.075	0.752	0.274	224.	SERIE E 17-E
0.073	0.752	0.274	224.	SERIE E 17-E
0.073	0.752	0.274	224.	SERIE E 17-E
0.072	0.752	0.249	224.	SERIE E 17-0
0.071	0.752	0.249	224.	SERIE E 17-3
0.058	0.752	0.249	216.	SERIE E 17-0
0.053	0.752	0.249	217.	SERIE E 17-0
0.054	0.752	0.249	218.	SERIE E 17-0
0.058	0.752	0.249	220.	SERIE E 17-0
0.062	0.752	0.249	224.	SERIE E 17-0
0.062	0.752	0.249	224.	SERIE E 17-0
0.058	0.752	0.249	223.	SERIE E 17-0
0.062	0.752	0.249	224.	SERIE E 17-0
0.066	0.752	0.274	225.	SERIE E 17-E
0.062	0.752	0.274	222.	SERIE E 17-E
0.067	0.752	0.274	225.	SERIE E 17-E
0.040	0.752	0.119	220.	SERIE E 17-C
0.024	0.752	0.060	222.	SERIE E 17-0
0.048	1.	0.119	212.	SERIE E 18-C
0.040	0.502	0.274	210.	SERIE E 16-E
0.009	0.502	0.030	216.	SERIE E 16-A
0.013	0.502	0.060	216.	SERIE E 16-B
0.028	0.502	0.119	217.	SERIE E 16-C
0.036	0.502	0.249	210.	SERIE E 16-0
0.045	0.502	0.249	217.	SERIE E 16-0
0.027	1.	0.060	220.	SERIE E 16-0
0.027	1.	0.060	220.	SERIE E 18-B
0.043	1.	0.119	220.	SERIE E 18-C
0.043	1.	0.249	220.	SERIE E 18-0
0.065	1.	0.249	218.	SERIE E 18-0
0.066	1.	0.249	218.	SERIE E 18-0
0.067	1.	0.274	218.	SERIE E 18-E
0.068	1.	0.274	220.	SERIE E 18-E
0.018	0.502	0.030	260.	SERIE C 16-A
0.036	0.502	0.060	265.	SERIE C 16-0
0.064	0.502	0.119	270.	SERIE C 16-C
0.035	0.502	0.249	264.	SERIE C 16-0
0.043	1.	0.060	260.	SERIE C 18-B
0.074	1.	0.119	260.	SERIE C 16-C
0.132	1.	0.249	260.	SERIE C 18-0
0.146	1.	0.274	260.	SERIE C 19-E
0.019	0.752	0.030	260.	SERIE C 17-A
0.047	0.752	0.060	265.	SERIE C 17-3
0.074	0.752	0.119	260.	SERIE C 17-C
0.125	0.752	0.249	260.	SERIE C 17-0
0.132	0.752	0.274	260.	SERIE C 17-E

Dabei ist r_1 die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten Schrittes , nämlich:



Da entlang der α_0 die CO_2 -Konzentration Null ist , folgt :

$$(r_1)_{\alpha_0} = k_{+1} \cdot n_1 \cdot c_1 \quad (9.4-2)$$

Die Katalysatorporosität ist ca. 0.5 , somit entfällt hier ihr Einfluß . Die Ox-Konzentration kann als maximal angesehen werden , da der Katalysator mit H_2O vorbehandelt worden ist . Wir können diese maximale Ox-Konzentration N in die kinetische Konstante k_{+1} einbeziehen , d.h.

$$k_1 = k_{+1} \cdot N = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (9.4-3)$$

Die Meßergebnisse wurden aber zunächst nach dem Ansatz

$$r = k \cdot c^n \quad (9.4-4)$$

getestet . Dieser Ansatz führt zum folgenden Integralwert:

$$X_1/X_{10} = \left[1 + k \cdot (n-1) \cdot \tau / (X_{10}/V_M)^{1-n} \right]^{1/1-n} \quad (9.4-5)$$

Dabei sind

τ die mittlere Verweilzeit im Reaktor, berechnet unter den Versuchs-Bedingungen

$\tau = Y \cdot \tau_{18} \cdot (273.2 + 180)/(273.2 + \text{TMP})$ mit τ_{18} als mittlere VWZ der Serie 18

V_M das Volumen von 1 mole unter den Versuchsbedingungen (1 ata) : $V_M = 0.082 \cdot (273.2 + \text{TMP})$

Wegen der Stöchiometrie gilt außerdem:

$$X_4 = X_{10} - X_1$$

Die nicht lineare Regression wurde mit Hilfe des Optimierungsverfahrens nach Marquardt durchgeführt (vgl. [37, 38, 39]) . Als Startwerte der Parameter-Optimierung wurden benutzt :

$$\begin{aligned} k_o &= 1 \cdot 10^5 & [\text{sec}^{-1}] \\ E &= 12 \cdot 10^3 & [\text{cal/mol}] \\ n &= 0.8 & [-] \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der Optimierung sind in der Tab. 9.4-2 zusammengefaßt . Darin werden k_o mit B(1) , E mit B(2) und n mit B(3) bezeichnet . Die Optimierung hat zu folgenden Parameterwerten geführt :

$$\begin{aligned} k_o &= 31672 & [\text{sec}^{-1}] \\ E &= 11043 & [\text{cal/mol}] \\ n &= 0.625 & [-] \end{aligned}$$

Die konturgetreuen individuellen Vertrauensbereiche der Parameter zeigen , daß alle Parameter signifikant sind . Somit ist n signifikant von 1 verschieden .

Aus dem bisherigen Stand der Untersuchungen kann dieser tiefe Wert des Exponenten n nicht erklärt werden. Dazu müssen weitere Untersuchungen gemacht werden .

Der Wert der Aktivierungs-Energie, der hier ermittelt wurde, ist relativ klein. So hat Campbell [41] für die gleiche Reaktion auf dem Tieftemperatur-Kontakt ICI - 52-1 (vgl. hierzu [40]) aus stationären Messungen eine Aktivierungs-Energie von ca. 28 kcal/mol ermittelt. Der hier ermittelte kleine Wert von ca. 11 kcal/mol kann dadurch erklärt werden, daß hier bei der Auswertung nur der erste Teilschritt berücksichtigt wird und somit nur die kinetische Konstante k_1 ermittelt wird. Bei stationären Untersuchungen werden dagegen beide Teilschritte berücksichtigt und man ermittelt nunmehr das Produkt $k_1 \cdot k_2$ als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k .

Auf der Frage eingehend schließlich, woher das CO_2 stammt, das von der H_2O -Schock-Welle verdrängt wird, kann hier gesagt werden, daß dies wahrscheinlich aus der Reaktion von CO mit den Oxidations-Zentren der Katalysator-Oberfläche stammt.

Tab. 9.4-2

N = 94 K = 3 P = 0 M = 3
 FF = 0.430E+01 T = 0.230E+01 E = 0.530E-04 TAU = 0.100E-02

PARAMETERS	0.3167221E+05	0.11042871E+05	0.52462000E+00	k
OBS	PPED	DIFF		
0.1200000E-01	0.12545756E-01	-0.54675554E-03	0.14344644E+00	
0.2400000E-01	0.33428039E-01	-0.54280399E-02	0.14944644E+00	
0.3600000E-01	0.12546755E-01	0.24532445E-02	0.14944644E+00	
0.4800000E-01	0.13561357E-01	-0.25613573E-02	0.14944644E+00	
0.6000000E-01	0.35107414E-01	-0.11751444E-02	0.15772588E+00	
0.7200000E-01	0.61330434E-02	-0.21330436E-02	0.14944644E+00	
0.8400000E-01	0.23891094E-01	-0.78910942E-02	0.14944644E+00	
0.9600000E-01	0.18335924E-01	-0.33532439E-03	0.34118334E+00	
0.1080000E-01	0.33455932E-01	0.25440082E-02	0.10368937E+01	
0.1200000E-01	0.58234782E-01	0.57652178E-02	0.11403021E+01	
0.1320000E-01	0.89803479E-01	0.51965209E-02	0.10368937E+01	
0.1440000E-01	0.49470079E-01	-0.64700749E-02	0.94118334E+00	
0.1560000E-01	0.84373933E-01	-0.10379933E-01	0.94118334E+00	
0.1680000E-01	0.14564576E+00	-0.13645764E-01	0.94118334E+00	
0.1800000E-01	0.15604096E+00	-0.10040964E-01	0.94118334E+00	
0.1920000E-01	0.24412071E-01	-0.64120710E-02	0.94118334E+00	
0.2040000E-01	0.44272294E-01	-0.22722941E-02	0.10368937E+01	
0.2160000E-01	0.69201657E-01	0.47983429E-02	0.94118334E+00	
0.2280000E-01	0.11674256E+00	0.82574436E-02	0.94118334E+00	
0.2400000E-01	0.12476822E+00	0.72317767E-02	0.94118334E+00	
0.2520000E-01	0.54556039E-01	0.24433008E-02	0.27693554E+00	
0.2640000E-01	0.19577799E-01	0.64222011E-02	0.25096804E+00	
0.2760000E-01	0.55728908E-01	0.22716923E-02	0.23376507E+00	
0.2880000E-01	0.65871100E-01	-0.38711000E-02	0.32003355E+00	
0.3000000E-01	0.19577799E-01	0.14222011E-02	0.25096804E+00	
0.3120000E-01	0.34267892E-01	0.73210788E-03	0.28376507E+00	
0.3240000E-01	0.59353051E-01	-0.53530512E-02	0.30509221E+00	
0.3360000E-01	0.65871100E-01	-0.58711000E-02	0.32003355E+00	
0.3480000E-01	0.30857379E-01	0.31426210E-02	0.25096804E+00	
0.3600000E-02	0.95772231E-02	-0.35772231E-02	0.25096804E+00	
0.1200000E-01	0.15471719E-01	-0.34347187E-02	0.25726252E+00	
0.2400000E-01	0.24735542E-01	0.20445780E-03	0.26368737E+00	
0.3600000E-01	0.42725160E-01	-0.27251601E-02	0.28376507E+00	
0.4800000E-01	0.48481106E-01	-0.64811058E-02	0.30509221E+00	
0.6000000E-02	0.66464921E-02	-0.16464921E-02	0.25096804E+00	
0.7200000E-01	0.10423973E-01	-0.14239725E-02	0.25096804E+00	
0.8400000E-01	0.16952179E-01	-0.35217874E-03	0.26368737E+00	
0.9600000E-01	0.28439326E-01	-0.14393261E-02	0.27693554E+00	
0.1080000E-01	0.31539837E-01	-0.35939836E-02	0.29073241E+00	
0.1200000E-01	0.28645251E-01	0.23547488E-02	0.40410184E+00	
0.1320000E-01	0.28645251E-01	0.13547488E-02	0.40410184E+00	
0.1440000E-01	0.45908179E-01	0.50918208E-02	0.40410184E+00	
0.1560000E-01	0.75450321E-01	0.15496739E-02	0.40410184E+00	
0.1680000E-01	0.90410066E-01	0.35839344E-02	0.40410184E+00	
0.1800000E-01	0.80410066E-01	0.25899344E-02	0.40410184E+00	
0.1920000E-01	0.75450321E-01	0.45496789E-02	0.40410184E+00	
0.2040000E-01	0.14033550E-01	-0.30345493E-02	0.40410184E+00	
0.2160000E-01	0.22690871E-01	-0.23991293E-02	0.40410184E+00	
0.2280000E-01	0.35807157E-01	0.61928434E-02	0.40410184E+00	
0.2400000E-01	0.64218425E-01	-0.24154133E-03	0.45243468E+00	
0.2520000E-01	0.68461637E-01	-0.46159638E-03	0.45243468E+00	
0.2640000E-01	0.71134300E-01	-0.51342996E-02	0.47313764E+00	
0.2760000E-01	0.15034441E-01	0.19555934E-02	0.44245386E+00	
0.2880000E-01	0.24395266E-01	0.36347333E-02	0.44245386E+00	
0.3000000E-01	0.38626119E-01	0.53738837E-02	0.44245386E+00	
0.3120000E-01	0.63055441E-01	0.19455585E-02	0.44245386E+00	
0.3240000E-01	0.67151121E-01	0.28488731E-02	0.44245386E+00	
0.3360000E-01	0.63055441E-01	0.5345536E-02	0.44245386E+00	
0.3480000E-01	0.38626119E-01	0.33738807E-02	0.44245386E+00	
0.3600000E-01	0.63055441E-01	0.69445586E-02	0.44245386E+00	

Tab. 9.4-2 (Fortsetzung)

0.74000000E-01	0.67151121E-01	0.63443791E-02	0.44245346E+03
0.75000000E-01	0.67151121E-01	0.79348731E-02	0.44245346E+03
0.73000000E-01	0.67151121E-01	0.58449791E-02	0.44245386E+03
0.73000000E-01	0.67151121E-01	0.58488791E-02	0.44245386E+03
0.72000000E-01	0.63055441E-01	0.39445536E-02	0.44245386E+03
0.71000000E-01	0.63055441E-01	0.79445536E-02	0.44245386E+03
0.58000000E-01	0.53814597E-01	0.41854033E-02	0.36852730E+03
0.58000000E-01	0.54914772E-01	0.30852277E-02	0.37716918E+03
0.54000000E-01	0.56630562E-01	-0.20305615E-02	0.34597727E+03
0.58000000E-01	0.58309163E-01	-0.30316307E-03	0.40410184E+03
0.62000000E-01	0.63055441E-01	-0.10554414E-02	0.44245386E+03
0.62000000E-01	0.63055441E-01	-0.10554414E-02	0.44245386E+03
0.58000000E-01	0.61845170E-01	-0.38451701E-02	0.43259672E+03
0.62000000E-01	0.63055441E-01	-0.10554414E-02	0.44245386E+03
0.66000000E-01	0.68461697E-01	-0.24616970E-02	0.45249468E+03
0.62000000E-01	0.64581326E-01	-0.25813262E-02	0.42232063E+03
0.67000000E-01	0.68461697E-01	-0.14616970E-02	0.45249468E+03
0.46000000E-01	0.35807157E-01	0.41328434E-02	0.40410184E+03
0.28000000E-01	0.23444577E-01	0.55542281E-03	0.42292069E+03
0.48000000E-01	0.39441580E-01	0.85584201E-02	0.33557422E+03
0.40000000E-01	0.34474377E-01	0.59236231E-02	0.32013351E+03
0.30000000E-01	0.32383700E-02	-0.23337000E-03	0.36552730E+03
0.18000000E-01	0.14614834E-01	0.33951662E-02	0.36492730E+03
0.23000000E-01	0.23327294E-01	0.46727354E-02	0.37716918E+03
0.36000000E-01	0.32429659E-01	0.35703410E-02	0.32013351E+03
0.45000000E-01	0.37602451E-01	0.73975488E-02	0.37716918E+03
0.27000000E-01	0.28645251E-01	-0.16452512E-02	0.40410184E+03
0.27000000E-01	0.28645251E-01	-0.16452512E-02	0.40410184E+03
0.43000000E-01	0.45908179E-01	-0.29031792E-02	0.40410184E+03
0.43000000E-01	0.45908179E-01	-0.29031792E-02	0.40410184E+03
0.65000000E-01	0.75450321E-01	-0.10450321E-01	0.40410184E+03
0.66000000E-01	0.72549334E-01	-0.65493336E-02	0.38597727E+03
0.67000000E-01	0.77347658E-01	-0.10347658E-01	0.38597727E+03
0.68000000E-01	0.80410066E-01	-0.12410066E-01	0.40410184E+03
PHI S E LAMBDA ESTIMATED PARTIALS USED			
0.23944346E-02	0.51296215E-02	0.100E-02	
PTP INVERSE			
1 0.51958003E+13	0.12007580E+12	0.83860284E+07	
2 0.12007580E+12	0.32340725E+10	0.10150478E+06	
3 0.80860284E+07	0.10150478E+06	0.28470683E+02	
PARAMETER CORRELATION MATRIX			
1 1.0000 0.9257 0.6648			
2 0.9257 1.0000 0.3343			
3 0.6648 0.3343 1.0000			
STD ONE - PARAMETER SUPPORT PLANE			
B . ERROR LOWER UPPER LOWER UPPER			
1 0.11632612E+05 0.02865851E+04 0.55057434E+05 -0.88321875E+04 0.72176607E+05			
2 0.29189631E+03 0.10459079E+05 0.11626664E+05 0.10031713E+05 0.12054030E+05			
3 0.27370597E-01 0.56987881E+00 0.67936120E+00 0.52900548E+00 0.71343453E+00			
NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS			
PHI CRITICAL = 0.27102408E-02			
PARA LOWER B LOWER PHI UPPER B UPPER PHI			
1 0.30579383E+05 0.26645042E-02 0.32890102E+05 0.27225484E-02			
2 0.11011404E+05 0.26231206E-02 0.11080919E+05 0.27124275E-02			
3 0.61817071E+00 0.26751231E-02 0.63166018E+00 0.27109437E-02			

Zusammenfassung

Diese Arbeit umfasst theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Klärung der Kinetik einer heterogen katalytischen Reaktion, welche in einem kontinuierlich durchströmten Festbettreaktor abläuft. Der Festbettreaktor ist bekanntlich ein System mit verteilten Parametern. Es wurde zunächst ein einfaches pseudohomogenes Modell studiert. Beim theoretischen Studium dieses Modells wurde festgestellt, daß sein dynamisches Verhalten durch Wellengleichungen beschrieben wird. In einem Festbettreaktor existieren also im instationären Zustand Konzentrations- und Temperatur-Wellen, welche sich längs der Charakteristiken fortpflanzen. Aus der Überlagerung derartiger Konz. und Temp.-Wellen entsteht der stationäre oder eingeschwungene Zustand. Ferner wurde festgestellt, daß bei der Anwendung von Sinus-Signalen im eingeschwungenen Zustand eine Verzerrungsfreiheit eintreten kann und außerdem bei einer Frequenz ω_0 eine stehende Konz.-Welle entsteht. Schließlich wurde festgestellt, daß die Front der Konzentrations-Welle die sauberste Information über die Kinetik enthält und daß sie identisch mit der Verzerrungsfreiheit bei Konz.-Sinus-Signalen ist. Das Geschehen auf der Konz.-Front-Welle ist identisch mit einem Ausschnitt aus der Übergangsfunktion, welche man erhält, wenn die Relaxationsmethode auf der gleichen Reaktion (reversible Reaktion) in einem diskontinuierlichen Reaktor angewandt wird. D.h. beim Festbettreaktor besitzen die Charakteristiken die gleiche Bedeutung, welche die Zeit-Koordinate beim diskontinuierlichen System hat.

Danach wurde erkannt, daß das pseudohomogene Modell nicht ausreicht, um ein heterogen katalytisches Reaktionssystem zu beschreiben. Durch das pseudohomogene Modell erhält man nämlich pseudokinetische Parameter, womit die Dynamik nicht ausreichend beschrieben werden kann. Deshalb wurde das Modell

komplizierter gemacht, damit die einzelnen Teilschritten der heterogen katalytischen Reaktion berücksichtigt werden können. Beim theoretischen Studium des neuen Modells wurde festgestellt, daß die neuen Systemgleichungen ebenfalls Wellengleichungen sind. Die Konzentrationsfrontwelle enthält auch hier in sauberer Form viel Information über die Reaktionskinetik. Danach wurde am Beispiel der CO-Konvertierung das theoretische Übergangsverhalten experimentell nachgewiesen. So wurde die Entstehung von Schock-Wellen bei der Sorption von Wasserdampf gezeigt und die Einflüsse der Schock-Wellen auf das Übergangs-Verhalten der Reaktionsprodukte H_2 und CO_2 bestätigt. Schließlich konnte aufgrund des Übergangsverhaltens eine Aussage über den Reaktionsmechanismus gemacht werden. Für die CO-Konvertierung wird lediglich ein Redox-Mechanismus vorgeschlagen, es bedarf jedoch weiterer Untersuchungen zur vollständigen Klärung der Kinetik dieser Reaktion .

A N H A N G

Bei der Bezeichnung der einzelnen Abschnitte im Anhang wurde ein dreistelliger Name benutzt . Die erste Stelle ist eine Zahl und weist auf das Kapitel hin , an das der Abschnitt im Anhang angeknüpft worden ist . Die zweite Stelle ist der Buchstabe A , sie steht für die Bezeichnung „Anhang“ . Die dritte Stelle ist wiederum eine Zahl und steht für die Aufzählung der einzelenen Abschnitten im Anhang .

Anhang 3A1

Die Berechnung der Matrizenfunktion $\underline{G} = \exp(\underline{D} \cdot x)$

Die Matrizenfunktion

$$\underline{G}(x,s) \equiv F(\underline{D}) = \exp(\underline{D} \cdot x)$$

wobei die Matrix $\underline{D}$ für den Fall von flachen Profilen als eine konstante Matrix betrachtet wird (vgl. Abschnitt 3.2), nämlich

$$\underline{D} = \underline{D}(s)$$

und durch die Gl.(3.1-4) definiert ist, läßt sich durch das der Matrix $\underline{D}$ zugeordnete Ersatzpolynom $\varphi(\underline{D})$ darstellen (vgl. [25]). Das Ersatzpolynom ist der Rest der Division von $F(m)$ durch das Minimalpolynom $\chi(m)$ der Matrix $\underline{D}$:

$$F(m) = \chi(m) \cdot v(m) + \varphi(m) \quad (3A1-1)$$

Das Minimalpolynom hat bekanntlich als einfache Nullstellen die Eigenwerte der Matrix $\underline{D}$. Die zwei Eigenwerte werden durch Gl.(3.2-8 o.9) definiert und sind i.A. verschieden. Das Minimalpolynom lautet also:

$$\chi(m) = (m - m_1) \cdot (m - m_2) \quad (3A1-2)$$

Die Matrix $\underline{D}$ erfüllt die Minimalgleichung, d.h.:

$$\chi(\underline{D}) = \underline{0} \quad (3A1-3)$$

und somit folgt aus Gl.(3A1-1):

$$F(\underline{D}) = \varphi(\underline{D}) \quad (3A1-4)$$

d.h. die Matrizenfunktion $F(\underline{D})$ läßt sich aus dem Ersatz-Polynom $\varphi(\underline{D})$ bestimmen.

Nun gilt nach Gl.(3A1-1 u.2):

$$F(m_1) = \varphi(m_1) \quad (3A1-5)$$

$$F(m_2) = \varphi(m_2) \quad (3A1-6)$$

und da $\kappa(m)$ ein Polynom 2. Grades ist, folgt, daß $\varphi(m)$ ein Polynom von maximal 1. Grades ist. Die Bestimmung von $\varphi(m)$ läuft daher auf die Interpolations-Aufgabe hinaus, ein Polynom 1. Grades zu bestimmen, welches den Gl.(3A1-5 u.6) genügt. Dazu wird ein Interpolations-Polynom nach Langrange gebildet:

$$\Pi_1(m) = \frac{m - m_2}{m_1 - m_2} \quad (3A1-7)$$

$$\Pi_2(m) = \frac{m - m_1}{m_2 - m_1} \quad (3A1-8)$$

wobei

$$\varphi(m) = F(m_1) \cdot \Pi_1(m) + F(m_2) \cdot \Pi_2(m) \quad (3A1-9)$$

Offenbar erfüllt das Polynom $\varphi(m)$ nach Gl.(3A1-9) beide Gl.(3A1-5 u.6).

Nach Gl.(3A1-4) gilt nun:

$$F(\underline{D}) = F(m_1) \cdot \Pi_1(\underline{D}) + F(m_2) \cdot \Pi_2(\underline{D}) \quad (3A1-10)$$

Definitionsgemäß ist

$$F(m_1) = \exp(m_1 x) \quad (3A1-11)$$

$$F(m_2) = \exp(m_2 x) \quad (3A1-12)$$

Gemäß Gl.(3A1-7 u.8) findet man ferner für die Matrizenfunktionen $\Pi_1(\underline{D})$, $\Pi_2(\underline{D})$:

$$\Pi_1 = \frac{1}{m_1 - m_2} (\underline{D} - m_2 \underline{I}) \quad (3A1-13)$$

$$\Pi_2 = \frac{-1}{m_1 - m_2} (\underline{D} - m_2 \underline{I}) \quad (3A1-14)$$

Wir führen zur besseren Übersicht die neuen Matrizen $\underline{D}_1$ und $\underline{D}_2$ ein:

$$\underline{D}_1 = \underline{D} - m_2 \cdot \underline{I} \quad (3A1-15)$$

$$\underline{D}_2 = \underline{D} - m_1 \cdot \underline{I} \quad (3A1-16)$$

womit man schließlich für die Übertragungs-Matrix $\underline{G}$ bekommt:

$$\underline{G}(x,s) \equiv F(\underline{D}) = \frac{1}{m_1 - m_2} \cdot \left[e^{m_1 x} \cdot \underline{D}_1 - e^{m_2 x} \cdot \underline{D}_2 \right] \quad (3A1-17)$$

Anhang 3A2

Der Grenzwert der Übertragungsmatrix $\underline{G}(x,s)$ bei $s \longrightarrow 0$

Aus der charakteristischen Gl.(3.2-9) folgt leicht beim Grenzübergang $s \longrightarrow 0$:

$$\lim_{s \longrightarrow 0} m_1(s) = \mu \cdot \begin{bmatrix} -r_c + H \cdot r_T \end{bmatrix} \quad (3A2-1)$$

$$\lim_{s \longrightarrow 0} m_2(s) = 0 \quad (3A2-2)$$

und damit gemäß Gl.(3.2-10) u.(3.1-4) :

$$\lim_{s \longrightarrow 0} \underline{D}_1(s) = \mu \cdot \begin{bmatrix} -r_c & -r_T \\ H \cdot r_c & H \cdot r_T \end{bmatrix} \quad (3A2-3)$$

bzw.

$$\lim_{s \longrightarrow 0} \underline{D}_2(s) = \mu \cdot \begin{bmatrix} -H \cdot r_T & -r_T \\ H \cdot r_c & r_c \end{bmatrix} \quad (3A2-4)$$

Aus den obigen Gleichungen und aus Gl.(3.2-7) folgt leicht:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \underline{G}(x, s) = \frac{e^{\mu \cdot p \cdot x}}{p} \cdot \begin{bmatrix} -r_c & -r_T \\ H \cdot r_c & H \cdot r_T \end{bmatrix} -$$

$$- \frac{1}{p} \cdot \begin{bmatrix} -H \cdot r_T & -r_T \\ H \cdot r_c & r_c \end{bmatrix} \quad (3A2-5)$$

mit $p = H \cdot r_T - r_c$.

Anhang 3A3

Die Eigenwerte der Dgl. für $\omega \rightarrow \infty$

Betrachtet wird die charakteristische Gleichung (3.2-9) ,
wobei $s = \omega \cdot j$ ist. Sie ist eine quadratische Gleichung
und deren Diskriminante lautet:

$$\Delta(\omega j) = \mu^2 (H \cdot r_T - r_c)^2 - \omega^2 (\lambda_1 - \lambda_2)^2 + 2 \mu \omega j (\lambda_1 - \lambda_2) \cdot (r_c + H \cdot r_T) \quad (3A3-1)$$

oder

$$\Delta(\omega j) = -\omega^2 (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \left[1 - \frac{\mu^2 (H \cdot r_T - r_c)^2}{\omega^2 (\lambda_1 - \lambda_2)^2} - 2 \cdot \mu \cdot \frac{r_c + H \cdot r_T}{(\lambda_1 - \lambda_2)} j \right] \quad (3A3-2)$$

Für Frequenzen ω , für die folgende Ungleichung gilt:

$$\left| \frac{\mu (H \cdot r_T - r_c)}{\omega (\lambda_1 - \lambda_2)} \right| \ll 1 \quad (3A3-3)$$

und generell falls $\omega \longrightarrow \infty$, kann man die Diskriminante in folgender Form schreiben:

$$\lim \Delta(\omega_j) = -\omega^2 \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \cdot (1 - 2z) \quad (3A3-4)$$

wobei

$$z = \mu \cdot \frac{H \cdot r_T + r_c}{\omega \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)} \cdot j \quad (3A3-5)$$

ist . D.h. bei $\omega \longrightarrow \infty$ oder falls zusätzlich zur Ungl.(3A3-3) gilt:

$$\left| \frac{\mu \cdot (H \cdot r_T - r_c)}{\omega \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)} \right| \ll 1 \quad (3A3-6)$$

ist für die komplexe Zahl z :

$$|z| \ll 1 \quad ;$$

damit kann man aber die Funktion

$$f(z) = (1 - 2z)^{1/2}$$

genügend durch das erste Glied einer Taylor'sche Reihe approximieren:

$$f(z) \approx 1 - z$$

Damit kann man aber die quadratische Wurzel der Diskriminante nach Gl.(3A3-4) folgendermaßen schreiben:

$$\lim \Delta^{1/2}(\omega_j) = \pm \left[\omega \cdot j (\lambda_1 - \lambda_2) + \mu (H \cdot r_T + r_c) \right] \quad (3A3-7)$$

Daraus resultiert für die Eigenwerte:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} m_1(\omega j) = \mu \cdot H \cdot r_T - \lambda_2 \omega \cdot j \quad (3A3-8)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} m_2(\omega j) = -\mu \cdot r_c - \lambda_1 \omega \cdot j \quad (3A3-9)$$

Anhang 3A4

Die Existenz eines reellen Eigenwertes und charakteristische Frequenz ω_0

Die charakteristische Gleichung der Dgl.(3.3-7) besitzt bei einer Frequenz ω_0 eine reelle Wurzel. Zum Beweis dieser Behauptung setzen wir $m=m_R$ in der Gl.(3.2-9), wobei $s=\omega \cdot j$ ist. Der Eigenwert m_R soll nun reell sein. Damit Gl.(3.2-9) immer noch Gültigkeit hat, muß ihr reeller und imaginärer Teil verschwinden:

$$\text{Real-Teil:} \quad m_R^2 + \mu \cdot m_R (r_c - H \cdot r_T) - \omega^2 \lambda_1 \cdot \lambda_2 = 0 \quad (3A4-1)$$

Imaginärer Teil:

$$(\lambda_1 + \lambda_2) \cdot \omega \cdot m_R + \mu \omega \cdot (\lambda_2 r_c - \lambda_1 H \cdot r_T) = 0 \quad (3A4-2)$$

Aus Gl.(3A4-2) folgt für $\omega \neq 0$:

$$m_R = \frac{\mu \cdot (H \cdot r_T \cdot \lambda_1 - r_c \cdot \lambda_2)}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (3A4-3)$$

Wenn man nun Gl.(3A4-3) in die Gl.(3A4-1) einsetzt, bekommt man:

$$\omega_0^2 = \frac{\mu^2 \cdot (H \cdot r_T \cdot \lambda_1 - r_c \cdot \lambda_2) \cdot (r_c \cdot \lambda_1 - H \cdot r_T \cdot \lambda_2)}{(\lambda_1 + \lambda_2)^2 \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2} \quad (3A4-4)$$

Die Existenz eines reellen Eigenwertes hängt also von der Existenz der Frequenz ω_0 ab, d.h. es hängt davon ab, ob

$$\omega_0^2 > 0 \quad (3A4-5)$$

ist.

Umgekehrt kann man leicht zeigen, daß unter Gültigkeit von Gl.(3A4-4 u.5) einer der Eigenwerten reell ist. Die Gültigkeit von Gl.(3A4-4 u.5) stellt also die notwendige und hinreichende Bedingung für die Existenz eines reellen Eigenwertes dar.

Die Gl.(3A4-4) kann folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\omega_0^2 = \mu^2 \cdot r_c^2 \cdot \frac{\left(\frac{H \cdot r_T}{r_c} - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \frac{H \cdot r_T}{r_c}\right)}{(\lambda_1 + \lambda_2)^2} \quad (3A4-6)$$

Da bekanntlich $\lambda_2 > \lambda_1 > 0$ ist, folgt, daß Gl.(3A4-5) gilt, wenn der Quotient

$$\frac{H \cdot r_T}{r_c}$$

innerhalb des Intervalls $(\lambda_1/\lambda_2, \lambda_2/\lambda_1)$ liegt. Die notwendige und hinreichende Bedingung für die Existenz eines reellen Eigenwertes lautet also:

$$0 < \frac{\lambda_1}{\lambda_2} < \frac{H \cdot r_T}{r_c} < \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (3A4-7)$$

Anhang 3A5

Die Übertragungsfunktion g_{cc} in der Nähe von ω_0 für das Reaktionssystem Gas/Feststoff

Für das Reaktionssystem Gas/Feststoff gilt bekanntlich

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \approx 10^{-3} \text{ bis } 10^{-4} \ll 1.$$

Damit kann man aber die zwei Eigenwerte nach Gl.(3.313-3 u.4) vereinfachen:

$$m_1^0 \approx -\lambda_2 \cdot \omega_0 \cdot j + \mu \cdot (H \cdot r_T - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot r_c) \quad (3A5-1)$$

$$m_2^0 \approx \mu \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot H \cdot r_T - r_c \right) \quad (3A5-2)$$

Zur besseren Übersicht führt man die Größe δ folgendermaßen ein:

$$\delta = m_1 - m_2$$

Gemäß Gl.(3.2-11a) bekommt man nun :

$$g_{cc}^0 = -(\lambda_1 \cdot \omega_0 \cdot j + \mu \cdot H \cdot r_T \cdot \lambda_1 / \lambda_2) \cdot e^{m_1^0 x} / \delta_0 + \left[(\lambda_1 - \lambda_2) \omega_0 \cdot j + \mu \cdot H \cdot r_T + \mu \cdot r_c \cdot (1 - \lambda_1 / \lambda_2) \right] \cdot e^{m_2^0 x} / \delta_0 \quad (3A5-3)$$

Aus Gl.(3A5-1 u.2) folgt:

$$\delta_0 = -\lambda_2 \cdot \omega_0 \cdot j + \mu \cdot (H \cdot r_T + r_c) \cdot (1 - \lambda_1 / \lambda_2) \quad (3A5-4)$$

Berücksichtigt man, daß $1 - \lambda_1 / \lambda_2 \approx 1$ ist, erhält man gemäß Gl.(3A5-3,4) folgende Approximation für g_{cc}^0 :

$$g_{cc}^0 \approx e^{m_2^0 x} - \frac{\lambda_1 \cdot \omega_0 \cdot j + \mu \cdot H \cdot r_T \cdot \lambda_1 / \lambda_2}{\delta_0} \cdot e^{m_1^0 x}$$

(3A5-5)

oder

$$g_{cc}^o \approx e^{m_2^o x} \cdot \left[1 - \frac{\lambda_1 \omega_o \cdot j + \mu \cdot H \cdot r_T \cdot \lambda_1 / \lambda_2}{\delta_o} \cdot e^{\delta_o \cdot x} \right] \quad (3A5-6)$$

Man kann beweisen, daß der Term

$$\frac{\lambda_1 \omega_o \cdot j + \mu \cdot H \cdot r_T \cdot \lambda_1 / \lambda_2}{\delta_o} \cdot e^{\delta_o \cdot x}$$

eine komplexe Zahl darstellt, deren absoluter Betrag viel kleiner als 1 ist.

Es ist nämlich für die komplexe Zahl

$$z = \frac{\lambda_1 \omega_o \cdot j + \mu \cdot H \cdot r_T \cdot \lambda_1 / \lambda_2}{\delta_o} \quad (3A5-7)$$

$$\|z\| = \sqrt{z \cdot \bar{z}} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sqrt{\frac{\lambda_2^2 \cdot \omega_o^2 + \mu^2 \cdot H^2 \cdot r_T^2}{\lambda_2^2 \cdot \omega_o^2 + \mu^2 (H \cdot r_T + r_c)^2}} \quad (3A5-8)$$

Falls ω_o existiert, gilt $H \cdot r_T / r_c > 0$, somit ist der Term unterhalb des Wurzelzeichens kleiner als 1. Damit ist aber der absolute Betrag von z kleiner als der Quotient λ_1 / λ_2 , also viel kleiner als 1.

Die komplexe Funktion $e^{\delta_o x}$ kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$e^{\delta_o x} = e^{-\lambda_2 \omega_o \cdot x \cdot j} \cdot \frac{e^{\mu \cdot H \cdot r_T x}}{e^{-\mu \cdot r_c x}} \quad (3A5-9)$$

Der absolute Betrag der Funktion $\exp(\delta_o x)$ ist somit gleich dem Quotient:

$$\frac{\mu \cdot H \cdot r_T \cdot x}{e^{-\mu r_c x}}$$

Wie im Kap.4 gezeigt wird, stellt dieser Quotient die Dämpfung eines primären TT-Signals dividiert durch die Dämpfung eines primären cc-Signals dar. Unter der Voraussetzung von flachen

Profilen , wie dies hier der Fall ist, oder bei allgemeinen Profilen und kleinen Werten der modifizierten Verweilzeit μ , ist dieser Quotient in der Größenordnung ≈ 1 .

Damit ist aber bewiesen, daß der absolute Betrag der komplexen Zahl $z \cdot \exp(\int_0^x)$ viel kleiner als 1 ist (für den Fall von flachen Profilen oder für allgemeine Profile und kleine Werte von μ). Damit kann man aber gemäß Gl.(3A5-5) annähernd schreiben:

$$g_{cc}^0 \approx \exp(m_2^0 \cdot x) \quad (3A5-10)$$

d.h. die Übertragungsfunktion g_{cc}^0 ist reell .

Anhang 3A6

Zum oszillatorischen Verhalten der Übertragungs-Matrix $G(x, \omega j)$ entlang der x - oder ω - Koordinate

Aus der Form der Lösung für die Übertragungs-Matrix $G(x, \omega j)$ (vgl. Gl.(3.315-1)), folgt daß die Übertragungsfunktionen im allgemeinen Funktionen $g(x, \omega)$ folgender Form sind:

$$g(x, \omega) = d_1(\omega) \cdot e^{m_1(\omega) \cdot x} - d_2(\omega) \cdot e^{m_2(\omega) \cdot x} \quad (3A6-1)$$

wobei $d_1(\omega)$, $d_2(\omega)$ i.A. komplex sind.

Hier berücksichtigen wir die Schreibweise der Eigenwerte nach Gl.(3.315-4,5):

$$m_1 = \rho_1 - j \cdot \Omega_1 \quad (3A6-2)$$

$$m_2 = \rho_2 - j \cdot \Omega_2 \quad (3A6-3)$$

und bezeichnen die zwei komplexen Zahlen d_1 , d_2 folgendermaßen:

$$d_1 = \int_1 \cdot \exp(-j \cdot \Phi_1) \quad (3A6-4)$$

$$d_2 = \delta_2 \cdot \exp(-j \cdot \varphi_2) \quad (3A6-5)$$

Der absolute Betrag der Funktion $g(x, \omega)$ läßt sich aus dem Produkt der Funktion selbst mit ihren konjugiert komplex $\bar{g}(x, \omega)$ bilden:

$$g \cdot \bar{g} = d_1 \bar{d}_1 \cdot e^{(m_1 + \bar{m}_1) \cdot x} + d_2 \bar{d}_2 \cdot e^{(m_2 + \bar{m}_2) \cdot x} - (d_1 \bar{d}_2 \cdot e^{(m_1 + \bar{m}_2) \cdot x} + \bar{d}_1 d_2 \cdot e^{(\bar{m}_1 + m_2) \cdot x}) \quad (3A6-6)$$

Nach Gl.(3A6-2,3,4,5) ist:

$$\left. \begin{aligned} m_1 + \bar{m}_1 &= 2 \cdot \rho_1 \\ m_2 + \bar{m}_2 &= 2 \cdot \rho_2 \\ m_1 + \bar{m}_2 &= \rho_1 + \rho_2 - j(\Omega_1 - \Omega_2) \\ \bar{m}_1 + m_2 &= \rho_1 + \rho_2 + j(\Omega_1 - \Omega_2) \\ d_1 \bar{d}_2 &= \delta_1 \cdot \delta_2 \cdot \exp -j(\Omega_1 - \Omega_2) \\ \bar{d}_1 d_2 &= \delta_1 \cdot \delta_2 \cdot \exp -j(\Omega_1 - \Omega_2) \\ d_1 \bar{d}_1 &= \delta_1^2 \\ d_2 \bar{d}_2 &= \delta_2^2 \end{aligned} \right\} \quad (3A6-7)$$

Nach Gl.(3A6-6) ist also:

$$g \cdot \bar{g} = \delta_1^2 \cdot e^{2\rho_1 x} + \delta_2^2 \cdot e^{2\rho_2 x} - \delta_1 \cdot \delta_2 \cdot e^{(\rho_1 + \rho_2)x} \cdot \left[e^{-j \cdot (\Omega_1 - \Omega_2)x + \varphi_1 - \varphi_2} + e^{j \cdot (\Omega_1 - \Omega_2)x + \varphi_1 - \varphi_2} \right] \quad (3A6-8)$$

oder

$$g \cdot \bar{g} = \delta_1^2 \cdot e^{2\rho_1 x} + \delta_2^2 \cdot e^{2\rho_2 x} - 2 \delta_1 \cdot \delta_2 \cdot e^{(\rho_1 + \rho_2) \cdot x} \cdot \cos \left[(\Omega_1 - \Omega_2) \cdot x + \varphi_1 - \varphi_2 \right] \quad (3A6-9)$$

Man erkennt leicht aus Gl.(3A6-9), daß das Produkt $g \cdot \bar{g}$ eine reelle periodische Funktion von x ist. Die Amplituden-Modulation (A.M.):

$$(A.M.) = \sqrt{g \cdot \bar{g}}$$

ist ebenfalls eine periodische Funktion von x bei konstanten ω . Da offenbar Ω_1, Ω_2 ebenfalls Funktionen von ω sind, folgt, daß bei $x = \text{konst.}$ die Amplituden-Modulation eine periodische Funktion von ω ist. Man bestimmt die Halb-Periode, d.h. den Abstand zwischen zwei benachbarten extremalen Punkten der periodischen Funktion (A.M.) aus der Forderung:

$$\frac{d(A.M.)}{dx} \stackrel{!}{=} 0$$

Daraus resultiert die Forderung:

$$\frac{d(g \cdot \bar{g})}{dx} \stackrel{!}{=} 0$$

oder

$$\rho_1 \frac{\delta_1}{\delta_2} \cdot e^{(\rho_1 - \rho_2)x} + \rho_2 \frac{\delta_2}{\delta_1} \cdot e^{-(\rho_1 - \rho_2)x} - (\rho_1 + \rho_2) \cdot \cos \left[(\Omega_1 - \Omega_2)x + (\varphi_1 - \varphi_2) \right] + (\Omega_1 - \Omega_2) \sin \left[(\Omega_1 - \Omega_2)x + (\varphi_1 - \varphi_2) \right] = 0 \quad (3A6-10)$$

Die Wurzeln der transzedenten Gl.(3A6-10) liefern die Halbperiode der Amplituden-Modulation für das Oszillieren entlang der x -Koordinate. Wie man erwartet, ist die Halbperiode keine

Konstante, sondern i.A. eine Funktion von x . Die Halbperiode enthält eine Information über die Reaktionskinetik, nur ist die Lösung der Gl.(3A6-10) geschlossen nicht möglich und daher die Information zur Auswertung zu kompliziert. Wie man aus Gl.(3A6-9) erkennt, ist die Funktion $g \cdot \bar{g}$ die Summe aus der gedämpften harmonischen Funktion

$$-2 \cdot \delta_1 \cdot \delta_2 \cdot e^{(\rho_1 + \rho_2)x} \cdot \cos \left[(\Omega_1 - \Omega_2)x + (\varphi_1 - \varphi_2) \right]$$

und der nichtlinearen Funktionen

$$\delta_1^2 \cdot e^{2\rho_1 x} \quad \text{und} \quad \delta_2^2 \cdot e^{2\rho_2 x}$$

Wenn wir nun ähnlich für die Phasen-Verschiebung verfahren, bekommen wir aus Gl.(3A6-1) :

$$g(x, \omega) = \delta_1 \cdot e^{\rho_1 x} \cdot e^{-j(\Omega_1 x + \varphi_1)} - \delta_2 \cdot e^{\rho_2 x} \cdot e^{-j(\Omega_2 x + \varphi_2)} \quad (3A6-11)$$

d.h.

$$\text{Re } g(x, \omega) = \delta_1 \cdot e^{\rho_1 x} \cdot \cos(\Omega_1 x + \varphi_1) - \delta_2 \cdot e^{\rho_2 x} \cdot \cos(\Omega_2 x + \varphi_2) \quad (3A6-12)$$

$$\text{Im } g(x, \omega) = -\delta_1 \cdot e^{\rho_1 x} \cdot \sin(\Omega_1 x + \varphi_1) + \delta_2 \cdot e^{\rho_2 x} \cdot \sin(\Omega_2 x + \varphi_2) \quad (3A6-13)$$

und somit findet man für die Phasen-Verschiebung $\Phi(x, \omega)$:

$$\text{tg } \Phi(x, \omega) = \frac{-\delta_1 \cdot e^{\rho_1 x} \cdot \sin(\Omega_1 x + \varphi_1) + \delta_2 \cdot e^{\rho_2 x} \cdot \sin(\Omega_2 x + \varphi_2)}{\delta_1 \cdot e^{\rho_1 x} \cdot \cos(\Omega_1 x + \varphi_1) - \delta_2 \cdot e^{\rho_2 x} \cdot \cos(\Omega_2 x + \varphi_2)} \quad (3A6-14)$$

d.h. $\operatorname{tg} \Phi(x, \omega)$ ist ebenfalls eine periodische Funktion von x bei konstanten ω bzw. von ω bei konstanten x . Wegen der eigenen π -Periodizität des Tangens ist hier das Bild eher komplizierter als bei der Amplituden-Modulation. Man kann auch hier die Halbperiode der Periodizität von $\operatorname{tg} \Phi(x, \omega)$ aus der Forderung:

$$\frac{d \operatorname{tg} \Phi(x, \omega)}{dx} \stackrel{!}{=} 0$$

ermitteln. Man findet als Forderung die transzedente Gleichung:

$$\begin{aligned} \Omega_1 \cdot \frac{\delta_1}{\delta_2} \cdot e^{(\rho_1 - \rho_2) \cdot x} + \Omega_2 \cdot \frac{\delta_2}{\delta_1} \cdot e^{-(\rho_1 - \rho_2) \cdot x} - (\rho_1 - \rho_2) \cdot \\ \cdot \sin \left[(\Omega_1 - \Omega_2) x + (\varphi_1 - \varphi_2) \right] - (\Omega_1 + \Omega_2) \cdot \cos \left[(\Omega_1 - \Omega_2) x + (\varphi_1 - \varphi_2) \right] = 0 \end{aligned} \quad (3A6-15)$$

Auffallend ist die Ähnlichkeit der Gl.(3A6-15) zur Gl.(3A6-10). Die Nullstellen der Gl.(3A6-15) liefern die extremalen Punkten der Funktion $\operatorname{tg} \Phi(x, \omega)$ und deren Halbperiode als Abstand zwischen zwei benachbarten extremalen Punkten. Diese Halbperiode ist i.A. eine Funktion der Veränderlichen x , somit also keine Konstante. So bekommt man bei der Auftragung der Phasenverschiebung $\Phi(x, \omega)$ gegen x oder ω ein oszillatorisches Verhalten mit variablen Frequenz innerhalb der Schranken $(-\pi, +\pi)$.

Diese Ergebnisse gelten für den Fall, daß Gl.(3A6-14) keinen Pol besitzt. Falls nämlich der Nenner in Gl.(3A6-14) verschwindet, dann ist in diesem Fall $\operatorname{tg} \Phi = +\infty$ oder $\operatorname{tg} \Phi = -\infty$, je nachdem ob man den Nullpunkt von rechts oder links erreicht.

Die Bedingung für die Existenz eines Pols lautet:

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} \cdot e^{(\rho_1 - \rho_2) \cdot x} = \frac{\cos(\Omega_2 x + \varphi_2)}{\cos(\Omega_1 x + \varphi_1)} \quad (3A6-16)$$

Gl.(3A6-16) ist ebenfalls eine transzedente Gleichung und besitzt unendlich viele Nullstellen. Da im allgemeinen Fall der Nenner abwechselnd positive oder negative Werte und den Wert Null annimmt, oszilliert zwangsläufig $\operatorname{tg} \Phi(x, \omega)$ zwischen $+\infty$ und $-\infty$. Somit verläuft die Phasen-Verschiebung $\Phi(x, \omega)$ als eine glatte Funktion ohne Zwischen-Extrema von dem einen asymptotischen Wert bei $x = 0$ oder $\omega = 0$ zu dem asymptotischen Wert bei $x \rightarrow \infty$ oder $\omega \rightarrow \infty$.

Anhang 4A1

Auswahl eines schiefwinkligen (τ, x) -Koordinatensystems derart, daß das (α, β) -Koordinatensystem orthogonal wird

Problemstellung:

In der (τ, x) -Ebene seien die zwei Linien Γ_0 und C_0 gegeben:

$$\Gamma_0 : \alpha_0 = \tau - \lambda_1 \cdot x = 0 \quad (4A1-1)$$

$$C_0 : \beta_0 = \tau - \lambda_2 \cdot x = 0 \quad (4A1-2)$$

Gesucht wird der Winkel φ zwischen den Koordinaten-Achsen τ und x damit die beiden Kurven Γ_0 und C_0 zueinander orthogonal sind.

Lösung:

Betrachtet werden zwei Punkte P_1 und P_2 auf Γ_0 und C_0 . Offenbar gelten dann für die Koordinaten dieser beiden Punkte (vgl. Abb. 4A1-1) :

$$\left. \begin{aligned} x &= (OP_1) \cdot \cos \delta_1 \\ \tau &= (OP_2) \cdot \cos(\varphi + \delta_1) \end{aligned} \right\} \text{Punkt } P_1 \text{ auf } \Gamma_0 \quad (4A1-3)$$

$$\text{bzw.} \quad \left. \begin{aligned} x &= (OP_2) \cdot \cos \delta_2 \\ \tau &= (OP_2) \cdot \cos(\delta_2 - \varphi) \end{aligned} \right\} \text{Punkt } P_2 \text{ auf } C_0 \quad (4A1-4)$$

Durch Kombination von Gl.(4A1-1 u.3) bzw.(4A1-2 u.4) bekommt man:

$$\lambda_1 = \frac{\cos(\varphi + \delta_1)}{\cos \delta_1} \quad (4A1-5)$$

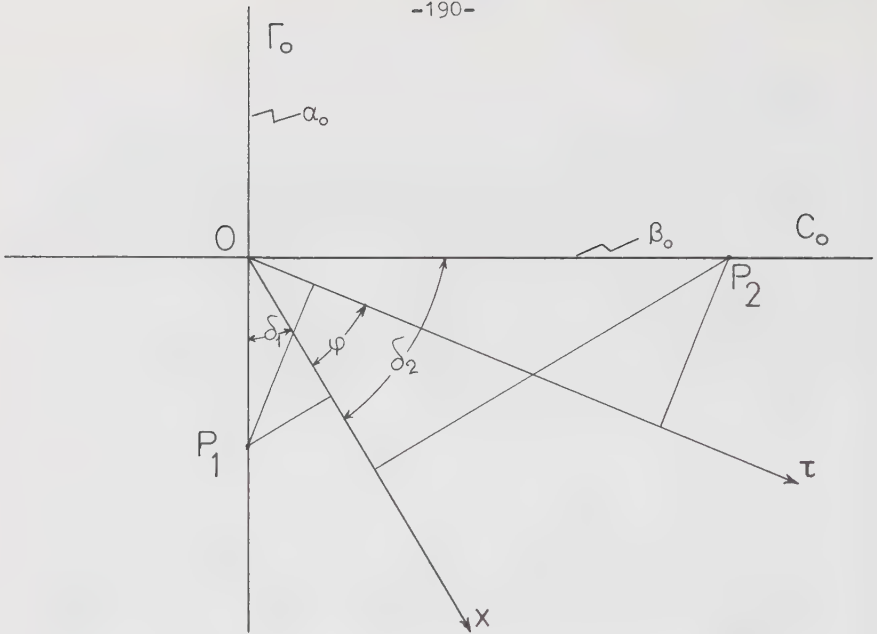


Abb. 4A1-1 Zur Auswahl des orthogonalen (α, β) -Koordinatensystems .

$$\lambda_2 = \frac{\cos(\delta_2 - \varphi)}{\cos \delta_2} \quad (4A1-6)$$

Die Forderung lautet jetzt:

$$\delta_1 + \delta_2 = \pi / 2 \quad !$$

woraus resultiert:

$$\cot(\delta_1 + \delta_2) = 0 \quad !$$

oder (bei $\cos \delta_1 \cdot \cos \delta_2 \neq 0$)

$$1 - \operatorname{tg} \delta_1 \cdot \operatorname{tg} \delta_2 = 0 \quad ! \quad (4A1-7)$$

Aus Gl.(4A1-5) folgt leicht:

$$\operatorname{tg} \sigma_1 = \cot \varphi - \lambda_1 / \sin \varphi \quad (4A1-8)$$

$$\operatorname{tg} \sigma_2 = -\cot \varphi + \lambda_2 / \sin \varphi \quad (4A1-9)$$

Die Gl.(4A1-7,8,9) dienen zur Bestimmung aller drei Winkel $\sigma_1, \sigma_2, \varphi$. Daraus ergibt sich für den Winkel φ zwischen den Achsen τ und x :

$$\cos \varphi = \frac{1 + \lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (4A1-10)$$

Da λ_1, λ_2 positive Zahlen sind, folgt daß

$$\varphi < \pi / 2 \quad (4A1-11)$$

Nun wird die Γ_0 -Kurve als die β -Achse und die C_0 -Kurve als die α -Achse gewählt.

Anhang 4A2

Die Lösung der adjungierten Pögl. $M(\varphi) = 0$ für den Fall von flachen Profilen

Zur Lösung der Pögl.:

$$M(\varphi) = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \alpha \partial \beta} + R_c \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} + H \cdot R_T \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} = 0 \quad (4A2-1)$$

unter den Nebenbedingungen (2) u. (3) auf S.75

$$\varphi(\alpha, \beta; \xi, \eta) = 1 \quad \text{im Punkt} \quad P \begin{cases} \alpha = \xi \\ \beta = \eta \end{cases} \quad (4A2-2)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} + R_c \cdot \varphi &= 0 \quad \text{auf der Linie } \alpha = \xi \\ \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} + H \cdot R_T \cdot \varphi &= 0 \quad \text{auf der Linie } \beta = \eta \end{aligned} \right\} \quad (4A2-3)$$

wird ein Verfahren nach Sommerfeld (vgl. [3], S. 166) herangezogen.

Dazu wird angesetzt:

$$\varphi(\alpha, \beta; \xi, \eta) = \psi(\alpha, \beta; \xi, \eta) \cdot F(z) \quad (4A2-4)$$

mit $z = z(\alpha, \beta; \xi, \eta)$

wobei ψ , F und z zu bestimmende Funktionen sind.

Offenbar gelten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} &= \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \cdot F + \psi \cdot F' \cdot \frac{\partial z}{\partial \alpha} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} &= \frac{\partial \psi}{\partial \beta} \cdot F + \psi \cdot F' \cdot \frac{\partial z}{\partial \beta} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \alpha \partial \beta} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha \partial \beta} \cdot F + \left[\frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial z}{\partial \beta} + \frac{\partial \psi}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial z}{\partial \alpha} + \psi \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial \alpha \partial \beta} \right] \cdot F' + \\ + \psi \cdot \frac{\partial z}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial z}{\partial \beta} \cdot F''$$

wobei

$$F' = \frac{dF}{dz}$$

$$F'' = \frac{d^2 F}{dz^2}$$

Somit bekommt man:

$$M(\varphi) = \psi \cdot \frac{\partial z}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial z}{\partial \beta} \cdot F'' + \left[\frac{\partial z}{\partial \alpha} \cdot \left(\frac{\partial \psi}{\partial \beta} + R_c \psi \right) + \frac{\partial z}{\partial \beta} \cdot \left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha} + \right. \right. \\ \left. \left. + H \cdot R_T \psi \right) + \psi \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial \alpha \partial \beta} \right] \cdot F' + \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha \partial \beta} + R_c \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} + H R_T \frac{\partial \psi}{\partial \beta} \right] F = 0$$

(4A2-5)

Wählt man nun ψ im gesamten Integrationsgebiet derart, daß:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial \beta} + R_c \psi &= 0 \\ \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} + H \cdot R_T \psi &= 0 \end{aligned} \right\}$$

(4A2-6)

d.h.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha \partial \beta} = H \cdot R_c \cdot R_T \psi$$

dann bekommt man:

$$M(\varphi) = \psi \cdot \left[\frac{\partial z}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial z}{\partial \beta} F'' + \frac{\partial^2 z}{\partial \alpha \partial \beta} \cdot F' - H \cdot R_c \cdot R_T F \right] = 0 \quad (4A2-7)$$

Wie man sich leicht überzeugen kann , genügt der exponentielle Ansatz

$$\psi(\alpha, \beta; \xi, \eta) = A(\xi, \eta) \cdot \exp(-R_c \beta - H \cdot R_T \alpha) \quad \text{der Pdgln.}$$

(4A2-6) , wobei die Funktion $A(\xi, \eta)$ später geeignet gewählt wird.

Wählt man das Argument z derart , daß

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial z}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial z}{\partial \beta} &= H \cdot R_c \cdot R_T \\ \frac{\partial^2 z}{\partial \alpha \partial \beta} &= \frac{H \cdot R_c \cdot R_T}{z} \end{aligned} \right\} \quad (4A2-8)$$

dann wird aus Gl.(4A2-7) , da $\psi \neq 0$ ist:

$$F'' + \frac{1}{z} F' - F = 0 \quad (4A2-9)$$

Die Dgl. (4A2-9) ist die Bessel'sche Dgl. mit imaginärem Argument jz (vgl. dazu Kneschke , [5] , Bd I , S.362 bzw. Watson , [31] , p.77) .

Die Lösung von Gl.(4A2-9) ist die lineare Kombination der zwei modifizierten Bessel'schen Funktionen , 1. Art

$$I_0(z)$$

und 2. Art

$$K_0(z)$$

Somit gilt also:

$$F(z) = b_1 \cdot I_0(z) + b_2 \cdot K_0(z) \quad (4A2-10)$$

Eine Lösung der Pdgln.(4A2-8) für das Argument z bekommt

man durch den Ansatz:

$$z = 2 \cdot \sqrt{R_c \cdot R_T \cdot H \cdot (\alpha - c_1) \cdot (\beta - c_2)}$$

wobei

$$c_1 = c_1(\xi)$$

$$c_2 = c_2(\eta)$$

zu bestimmende Funktionen von ξ und η sind.

Wählt man

$$c_1(\xi) = \xi$$

$$c_2(\eta) = \eta$$

dann wird das Argument z am Punkt $\alpha = \xi$, $\beta = \eta$ Null und die Koeffizienten b_1 und b_2 in der Gl.(4A2-10) lassen sich sehr einfach bestimmen. Denn bei $z=0$ besitzt $K_0(z)$ eine Singularität, deshalb muß $b_2=0$ gewählt werden. Um die Bedingung Gl.(4A2-2) zu erfüllen wird $b_1=1$ und die Funktion $A(\xi, \eta)$ gleich

$$A(\xi, \eta) = \exp(R_c \eta + H \cdot R_T \xi)$$

gewählt.

Somit lautet die Lösung für φ :

$$\varphi = \exp \left[R_c (\eta - \beta) + H \cdot R_T (\xi - \alpha) \right] \cdot I_0 \left[2 \cdot \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T (\xi - \alpha) \cdot (\eta - \beta)} \right] \quad (4A2-11)$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß φ aus Gl.(4A2-11) allen Forderungen nach Gl.(4A2-1,2,3) genügt.

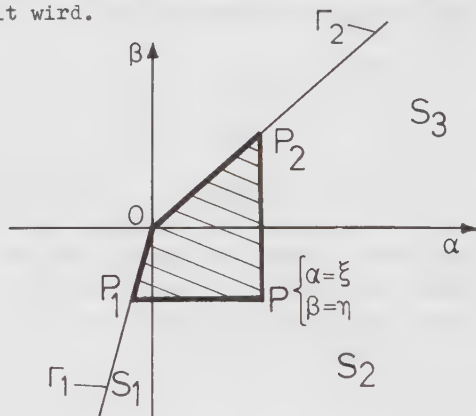
Anhang 4A3

Das Riemann'sche Verfahren zur Integration der hyperbolischen Dgl.

Betrachtet wird in der (α, β) -Ebene ein Punkt P mit den Koordinaten $\alpha = \xi$, $\beta = \eta$, der der Allgemeinheit halber im Untergebiet S_2 gewählt wird.

Abb. 4A3-1

Integrationsgebiet nach Riemann .



Das Dreieck PP_1P_2 (vgl. Abb.4A3-1) besteht nun aus den beiden Charakteristiken-Stücken und aus den zwei Bogen OP_1 und OP_2 der Randkurven Γ_1 und Γ_2 . Auf den Randkurven Γ_1 und Γ_2 sind i.A. verschiedene Randbedingungen vorgeschrieben. Laut Bedingung (1), S.75, ist $M(\varphi) = 0$, und somit lautet der Green'sche Satz Gl.(4.3-2):

$$0 = \int_P^{P_2} \dots + \int_{P_2; \Gamma_2}^{O; \Gamma_2} \dots + \int_{O; \Gamma_1}^{P_1; \Gamma_1} \dots + \int_{P_1}^P \dots \quad (4A3-1)$$

Für den Integrand im 1. Integral gelten:

$$\begin{aligned}\cos(\underline{n}, \underline{\alpha}) &= 1 \\ \cos(\underline{n}, \underline{\beta}) &= 0 \\ ds &= d\beta\end{aligned}$$

Das 1. Integral besitzt somit die Form:

$$\int_P^{P_2} \dots = \int_P^{P_2} \left[\frac{1}{2} \cdot \left(\varphi \cdot \frac{\partial \omega}{\partial \beta} - \omega \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} \right) - R_c \cdot \omega \varphi \right] \cdot d\beta \quad (4A3-2)$$

Für den Integrand im letzten Integral gelten wiederum:

$$\begin{aligned}\cos(\underline{n}, \underline{\alpha}) &= 0 \\ \cos(\underline{n}, \underline{\beta}) &= -1 \\ ds &= d\alpha\end{aligned}$$

Das letzte Integral besitzt somit die Form:

$$\int_{P_1}^P \dots = - \int_{P_1}^P \left[\frac{1}{2} \cdot \left(\varphi \cdot \frac{\partial \omega}{\partial \alpha} - \omega \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) - H R_T \cdot \omega \varphi \right] \cdot d\alpha \quad (4A3-3)$$

Die zwei mittleren Integrale fasst man in einem zusammen:

$$\int_{P_2; \Gamma_2}^{0; \Gamma_2} \dots + \int_{0; \Gamma_1}^{P_1; \Gamma_1} \dots = \int_{P_2; \Gamma_{1,2}}^{P_1; \Gamma_{1,2}} \dots \quad (4A3-4)$$

wobei sich die oberen und unteren Integrationsgrenzen entlang der beiden Randkurven Γ_1 , Γ_2 verstehen.

Im 1. Integral formt man durch partielle Integration um:

$$\int_P^{P_2} \varphi \frac{\partial \omega}{\partial \beta} \cdot d\beta = \varphi \cdot \omega \Big|_P^{P_2} - \int_P^{P_2} \omega \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} \cdot d\beta \quad (4A3-5)$$

womit das 1. Integral wird:

$$\int_P^{P_2} \dots = \frac{1}{2} \cdot (\varphi \omega)_{P_2} - \frac{1}{2} (\omega)_P - \int_P^{P_2} \omega \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} + R_c(\varphi) \right) \cdot d\beta \quad (4A3-6)$$

Gemäß der Bedingung (3a) auf S.75 verschwindet der Integrand im letzten Integral. Sodann bekommt man:

$$\int_P^{P_2} \dots = \frac{1}{2} \cdot (\varphi \omega)_{P_2} - \frac{1}{2} \omega_P \quad (4A3-7)$$

Ähnlich bekommt man für das letzte Integral:

$$\int_{P_1}^P \dots = \frac{1}{2} \cdot (\varphi \omega)_{P_1} - \frac{1}{2} \cdot \omega_P \quad (4A3-8)$$

Somit ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl.(4A3-1,4,7,8):

$$\omega_P = \frac{1}{2} \left[(\varphi \cdot \omega)_{P_1} + (\varphi \cdot \omega)_{P_2} \right] + \int_{P_2; \Gamma_{1,2}}^{P_1; \Gamma_{1,2}} \left[\cos(\underline{n}, \underline{\alpha}) \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\varphi \frac{\partial \omega}{\partial \beta} - \omega \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - R_c \omega \cdot \varphi \right] + \cos(\underline{n}, \underline{\beta}) \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\varphi \frac{\partial \omega}{\partial \alpha} - \omega \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) - H \cdot R_T \omega \cdot \varphi \right] \right] \cdot ds$$

(4A3-9)

Im letzten Integral muß man jeweils $\cos(\underline{n}, \underline{\alpha})$ und $\cos(\underline{n}, \underline{\beta})$ bzw. s geeignet wählen, je nachdem ob das Integral auf Γ_1 oder Γ_2 bezogen wird.

Anhang 4A4

Transformation eines orthogonalen Koordinatensystems in ein neues orthogonales System, dessen eine Achse eine gegebene ebene Kurve ist

In einem (α, β) -orthogonalen Koordinatensystem sei eine ebene Kurve Γ_0 durch die Gleichung:

$$F(\alpha, \beta) = 0 \quad (4A4-1)$$

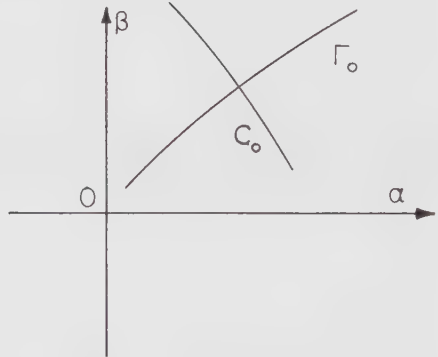
gegeben. Offensichtlich gehört Γ_0 einer Familie von ebenen Kurven Γ an, welche der Gl.:

$$F(\alpha, \beta) = \text{konst} \quad (4A4-2)$$

genügen.

Abb. 4A4-1

Das alte und das neue orthogonale Koordinatensystem.



Nun bekommt man durch Differentiation von Gl.(4A4-2):

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} \cdot d\alpha + \frac{\partial F}{\partial \beta} \cdot d\beta = 0 \quad (4A4-3)$$

und daraus folgt:

$$\left[\frac{d\beta}{d\alpha} \right]_{\Gamma} = - \frac{(\partial F / \partial \alpha)_{\Gamma}}{(\partial F / \partial \beta)_{\Gamma}} \quad (4A4-4)$$

Betrachtet man eine zweite Kurvenfamilie C , die zu Γ orthogonal ist, dann gilt bekanntlich am Schnittpunkt der zwei Kurven:

$$\left[\frac{d\beta}{d\alpha} \right]_C \cdot \left[\frac{d\beta}{d\alpha} \right]_{\Gamma} = -1 \quad (4A4-5)$$

also
$$\left[\frac{d\beta}{d\alpha} \right]_C = \frac{(\partial F / \partial \beta)_{\Gamma}}{(\partial F / \partial \alpha)_{\Gamma}} \quad (4A4-6)$$

Die rechte Seite von Gl.(4A4-6) ist durch Gl.(4A4-2) bekannt. Somit verfügt man in Gl.(4A4-6) über eine Dgl. für die Kurvenfamilie C. Die Lösung dieser Dgl. liefert die Gleichung für die Kurvenfamilie C, die orthogonal zu der Kurvenfamilie Γ steht:

$$G(\alpha, \beta) = 0 \quad (4A4-7)$$

Man kann nun die zwei Kurvenfamilien Γ und C als Koordinatenlinien einführen, nämlich:

$$\left. \begin{aligned} F(\alpha, \beta) &= v \\ G(\alpha, \beta) &= \sigma \end{aligned} \right\} \quad (4A4-8)$$

Dann sind:

$v = 0$, die σ -Achse, d.h. Kurve Γ_0

$\sigma = 0$, die v -Achse, d.h. Kurve C_0

und die Orthogonalität wird durch Gl.(4A4-5) garantiert.

1. Anwendung: Randkurve Γ_1 .

Die Gleichung für die Randkurve Γ_1 lautet:

$$\tau = 0, \text{ also } \beta - \lambda_2 / \lambda_1 \alpha = 0.$$

Man überzeugt sich leicht daß die neuen Koordinatenlinien lauten:

$$\left. \begin{aligned} \beta - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \alpha &= v \\ \beta + \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \alpha &= \sigma \end{aligned} \right\} \quad (4A4-9)$$

(vgl. Abb. 4A4-2)

Daraus resultiert:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{\sigma - v}{\frac{\lambda_1}{\lambda_2} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1}} \\ \beta &= \frac{\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\sigma + \frac{\lambda_1}{\lambda_2}v}{\frac{\lambda_2}{\lambda_1} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2}} \end{aligned} \right\} \quad (4A4-10)$$

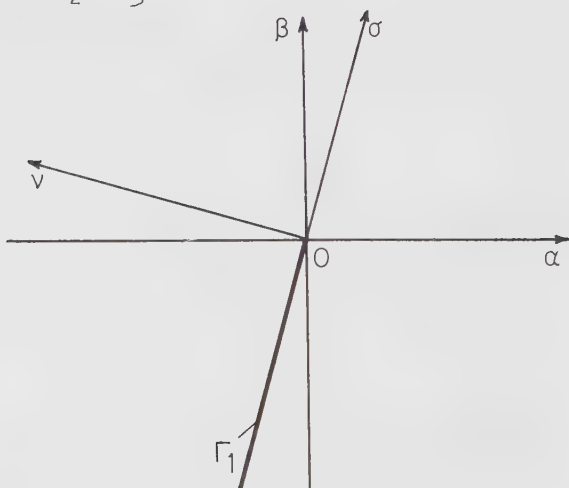


Abb.4A4-2

Zur 1. Anwendung

2. Anwendung: Randkurve Γ_2 .

Für Γ_2 gilt:

$x = 0$, also $\beta - \alpha = 0$.

Ähnlich findet man für die zwei Koordinatenlinien

$$\left. \begin{aligned} \beta - \alpha &= v \\ \beta + \alpha &= \sigma \end{aligned} \right\} \quad (4A4-11)$$

(vgl. Abb.4A4-3)

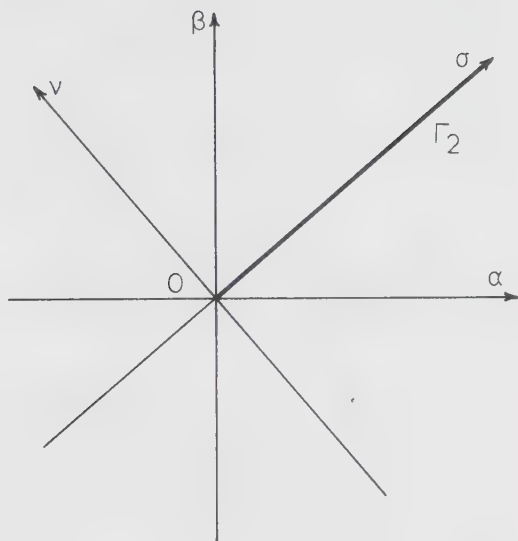
Daraus resultiert:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{\sigma - v}{2} \\ \beta &= \frac{\sigma + v}{2} \end{aligned} \right\}$$

(4A4-12)

Abb. 4A4-3

Zur 2. Anwendung



Anhang 4A5

Berechnung von fehlenden Randbedingungen und der Funktion Ψ mit ihren Ableitungen entlang der Randkurven

Entlang der Randkurven gilt $V = 0$.

Somit lassen sich gemäß Gl.(4A4-10 u. 12) α und β in Abhängigkeit von σ ausdrücken als:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1^2 + \lambda_2^2} \cdot \sigma \\ \beta &= \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2 + \lambda_2^2} \cdot \sigma \end{aligned} \right\} \text{ entlang } \Gamma_1 \quad (4A5-1)$$

bzw.

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{\sigma}{2} \\ \beta &= \frac{\sigma}{2} \end{aligned} \right\} \text{ entlang } \Gamma_2 \quad (4A5-2)$$

Gemäß Gl.(4.3-12) gilt nun:

$$\left[\frac{d\omega}{d\sigma} \right]_{\Gamma_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1^2 + \lambda_2^2} \left[\lambda_1 \left[\frac{\partial \omega}{\partial \alpha} \right]_{\Gamma_1} + \lambda_2 \left[\frac{\partial \omega}{\partial \beta} \right]_{\Gamma_1} \right] \quad (4A5-3)$$

bzw.

$$\left[\frac{d\omega}{d\sigma} \right]_{\Gamma_2} = \frac{1}{2} \left[\left[\frac{\partial \omega}{\partial \alpha} \right]_{\Gamma_2} + \left[\frac{\partial \omega}{\partial \beta} \right]_{\Gamma_2} \right] \quad (4A5-4)$$

Betrachtet man die vorgeschriebenen Randbedingungen Gl.(4.2-10, 11,12,13), dann stellt man fest, daß ω samt seinen sämtlichen Ableitungen entlang der Randkurve Γ_1 verschwindet. Somit

ist der Integrand in Gl.(4.3-8) allein entlang der Randkurve Γ_2 relevant. Deswegen werden im nachfolgenden die Funktion φ und deren Ableitungen nur entlang der Randkurve Γ_2 berechnet. In gleicher Weise werden auch nach Gl.(4A5-4) die fehlenden Randbedingungen ermittelt.

So erhält man aus Gl.(4.2-12) folgende zusätzliche Randbedingung für c :

$$\left[\frac{\partial c}{\partial \alpha} \right]_{\Gamma_2} = 2 \cdot c'_0(\sigma) - R_c \cdot c_0(\sigma) - R_T \cdot T_0(\sigma) \quad (4A5-5)$$

und aus Gl.(4.2-13) folgende zusätzliche Randbedingung für T :

$$\left[\frac{\partial T}{\partial \beta} \right]_{\Gamma_2} = 2 \cdot T'_0(\sigma) - H \cdot \left[R_c \cdot c_0(\sigma) + R_T \cdot T_0(\sigma) \right] \quad (4A5-6)$$

Zur Berechnung von φ samt seinen Ableitungen 1.Ordnung entlang Γ_2 betrachtet man Gl.(4.3-7). Daraus folgt, daß:

$$\begin{aligned} \varphi \equiv \varphi(\sigma; \xi, \eta) = & \exp \left[R_c \cdot \eta + H \cdot R_T \cdot \xi - \frac{\sigma}{2} \cdot (R_c + H \cdot R_T) \right] \cdot \\ & \cdot I_0 \left[2 \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T (\sigma/2 - \xi) \cdot (\sigma/2 - \eta)} \right] \end{aligned} \quad (4A5-7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} = & - H \cdot R_T \varphi(\sigma; \xi, \eta) + \exp \left[R_c \cdot \eta + H \cdot R_T \cdot \xi - \frac{\sigma}{2} (R_c + H \cdot R_T) \right] \cdot \\ & \cdot \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T \frac{\sigma/2 - \eta}{\sigma/2 - \xi}} \cdot I_1 \left[2 \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T (\sigma/2 - \xi) \cdot (\sigma/2 - \eta)} \right] \end{aligned} \quad (4A5-8)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} = -R_c \varphi(\sigma; \xi, \eta) + \exp \left[R_c \eta + H \cdot R_T \xi - \frac{\sigma}{2} (R_c + H \cdot R_T) \right] \cdot \\ \cdot \sqrt{\frac{H \cdot R_c \cdot R_T}{\sigma/2 - \eta}} \cdot I_1 \left[2 \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T (\sigma/2 - \xi) \cdot (\sigma/2 - \eta)} \right] \quad (4A5-9)$$

Anhang 4A6

Die detaillierte Form der Lösung in den Untergebieten S_2, S_3

Laut Gl.(4.3-8 u. 11) gilt für die Lösung am Punkt $P(\xi, \eta)$:

$$\omega_P = \frac{1}{2} \left[(\varphi \omega)_{P_1} + (\varphi \omega)_{P_2} \right] - \int_{P_2; \Gamma_{1,2}}^{P_1; \Gamma_{1,2}} \left[\frac{\partial \alpha}{\partial v} \left[\frac{1}{2} \left(\varphi \frac{\partial \omega}{\partial \beta} - \omega \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - R_c \omega \varphi \right] + \frac{\partial \beta}{\partial v} \left[\frac{1}{2} \left(\varphi \frac{\partial \omega}{\partial \alpha} - \omega \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) - H \cdot R_T \omega \varphi \right] \right] \cdot d\alpha \quad (4A6-1)$$

Im Anhang 4A5 wurden die fehlenden Randbedingungen entlang $\Gamma_{1,2}$ ermittelt. Danach sind sämtliche Randbedingungen entlang Γ_1 Null, und somit ist der Beitrag der Randkurve Γ_1

in der Gl.(4A6-1) für alle Punkte im Untergebiet S_2 gleich Null. Es gilt also:

im Untergebiet S_2

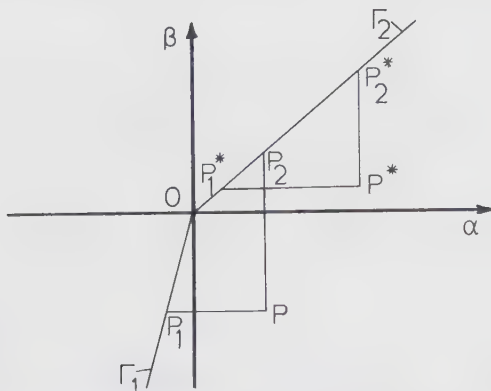
$$\int_{P_2; \Gamma_{1,2}}^{P_1; \Gamma_{1,2}} \dots = \int_{P_2; \Gamma_2}^{0; \Gamma_2} \dots \quad (4A6-2)$$

während im Untergebiet S_3 trivial

$$\int_{P_2; \Gamma_{1,2}}^{P_1; \Gamma_{1,2}} \dots = \int_{P_2; \Gamma_2}^{P_1; \Gamma_2} \dots \quad (4A6-3)$$

Abb. 4A6-1

Zur Lösung in den Untergebieten S_2 , S_3 .



Im Anhang 4A5 wurden die Funktionsverläufe für φ und deren Ableitungen $\partial\varphi/\partial\alpha$, $\partial\varphi/\partial\beta$ entlang der Randkurve Γ_2 berechnet (vgl. Gl.(4A5-7,8,9)). Sämtliche Randbedingungen sind außerdem bekannt (vgl. dazu Gl.(4.2-12,13) u. (4A5-5,6)). Man erhält leicht aus Gl.(4A4-12) entlang der Randkurve Γ_2 :

$$\frac{\partial\alpha}{\partial v} = -\frac{1}{2} \quad (4A6-4)$$

$$\frac{\partial\beta}{\partial v} = \frac{1}{2}$$

Der Integrand in die Gl.(4A6-1) ist somit bekannt.

Schließlich muß man die Integrationsgrenzen festlegen. Dazu bemerkt man, daß gemäß Gl.(4A5-2) entlang der Γ_2 -Randkurve gilt:

$$\alpha = \beta = \sigma/2$$

Demnach entsprechen

$$\left. \begin{array}{l} 0; \Gamma_2 \text{ dem Wert} = 0 \\ P_2; \Gamma_2 \text{ " " } \sigma = 2\xi \end{array} \right\} \text{ im Untergebiet } S_2$$

bzw.

$$\left. \begin{array}{l} P_1; \Gamma_2 \text{ dem Wert} = 2\eta \\ P_2; \Gamma_2 \text{ " " } \sigma = 2\xi \end{array} \right\} \text{ im Untergebiet } S_3$$

Somit läßt sich für die Lösung nach Gl.(4A6-1) schreiben:

$$\omega_{P;S_2} = \frac{1}{2}(\varphi\omega)_{P_2} + \frac{1}{2} \int_0^{2\xi} \left[\frac{1}{2} \varphi \left(\frac{\partial\omega}{\partial\alpha} - \frac{\partial\omega}{\partial\beta} \right) + \frac{1}{2} \omega \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\beta} - \frac{\partial\varphi}{\partial\alpha} \right) + \omega \varphi \cdot (R_c - H \cdot R_T) \right] \cdot d\sigma \quad (4A6-5)$$

$$\omega_{P;S_3} = \frac{1}{2} \left[(\varphi\omega)_{P_1} + (\varphi\omega)_{P_2} \right] + \frac{1}{2} \int_{2\eta}^{2\xi} \left[\frac{1}{2} \varphi \left(\frac{\partial\omega}{\partial\alpha} - \frac{\partial\omega}{\partial\beta} \right) + \frac{1}{2} \omega \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\beta} - \frac{\partial\varphi}{\partial\alpha} \right) + \omega \varphi \cdot (R_c - H \cdot R_T) \right] \cdot d\sigma \quad (4A6-6)$$

wobei die Funktionen und Ableitungen im Integrand entlang der Randkurve gemeint sind und

$$\begin{aligned}(\varphi)_{P_1} &= (\sigma=2\eta) \\ (\varphi)_{P_2} &= (\sigma=2\xi) \quad ,\end{aligned}$$

d.h. gemäß Gl.(4A5-7):

$$(\varphi)_{P_1} = \exp\left[H \cdot R_T (\xi - \eta)\right] \quad (4A6-7)$$

$$(\varphi)_{P_2} = \exp\left[R_c (\eta - \xi)\right] \quad (4A6-8)$$

Anhang 4A7

Anwendungen

1. Anwendung am Beispiel eines c-Impulses am Reaktoreingang

Gemäß Gl.(4.2-12,13) u.(4A5-5,6) gilt entlang der Randkurve

Γ_2 :

$$\left. \begin{aligned} c(\sigma) &= \delta(\sigma) \\ \frac{\partial c}{\partial \beta} &= R_c \delta(\sigma) \\ \frac{\partial c}{\partial \alpha} &= 2 \delta'(\sigma) - R_c \delta(\sigma) \end{aligned} \right\} \quad (4A7-1)$$

$$\left. \begin{aligned} T(\sigma) &= 0 \\ \frac{\partial T}{\partial \alpha} &= H \cdot R_c \delta(\sigma) \\ \frac{\partial T}{\partial \beta} &= -H \cdot R_c \delta(\sigma) \end{aligned} \right\} \quad (4A7-2)$$

Danach folgt für den Integrand $W(\sigma; \xi, \eta)$ gemäß Gl.(4.3-16) :

$$W; c = \delta'(\sigma) + \delta(\sigma) \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) - H \cdot R_T \cdot \varphi \right]$$

Man formt das Produkt $\delta'(\sigma) \cdot \varphi$ durch Produkt-Differentiation um zu :

$$\delta'(\sigma) = \left[\delta(\sigma) \cdot \varphi \right]' - \delta(\sigma) \cdot \varphi'$$

und bekommt somit

$$W; c = \left[\delta(\sigma) \cdot \varphi \right]' + \delta(\sigma) \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) - H \cdot R_T \cdot \varphi - \frac{d\varphi}{d\sigma} \right] \quad (4A7-3)$$

Ähnlich folgt

$$W; T = H \cdot R_c \cdot \delta(\sigma) \cdot \varphi \quad (4A7-4)$$

Offensichtlich ist außerdem

$$(\omega)_{P_2} = (\omega)_{P_1} = 0$$

und somit bekommt man:

$$\Omega_{2;c} = \frac{1}{2} \cdot \delta(\sigma) \cdot \varphi \bigg|_0^{2\xi} + \frac{1}{2} \int_0^{2\xi} \delta(\sigma) \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) - H \cdot R_T \cdot \varphi - \frac{d\varphi}{d\sigma} \right] \cdot d\sigma$$

Zur Bestimmung des ersten Termes der letzten Gleichung bedenkt man , daß dieser Term nur dann einen Sinn hat , wenn er folgendermaßen geschrieben wird:

$$\delta(\sigma) \cdot \varphi(\sigma) = \delta(\sigma; 0) \cdot \varphi(\sigma)$$

wobei $\delta(\sigma)$ bedeutet, daß ein δ -Impuls am Punkt $\sigma=0$ der Randkurve Γ_2 angewandt worden ist. Offensichtlich verschwindet die Funktion $\delta(\sigma; 0)$ überall entlang der Randkurve Γ_2 mit Ausnahme des Punktes $\sigma=0$, wo sie unendlich wird. Das σ steht im Argument der Funktion $\delta(\sigma; 0)$ für alle Werte, somit gilt also folgende Identität:

$$\delta(\sigma; 0) \equiv \delta(0; 0)$$

Damit aber verschwindet trivial der Term:

$$\left. \delta(\sigma) \cdot \varphi(\sigma) \right|_0^{2\xi}$$

Außerdem gilt für ein Integral der Form:

$$\int_0^{2\xi} \delta(\sigma) \cdot \psi(\sigma) \cdot d\sigma = \psi(0) \quad \text{für } 0 < \sigma \leq 2\xi$$

Man bekommt also schließlich:

$$\Omega_{2;c} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) - H \cdot R_T \varphi - \frac{d\varphi}{d\sigma} \right]_{\sigma=0} \quad (4A7-5)$$

Ähnlich folgt:

$$\Omega_{2;T} = \frac{1}{2} \cdot H \cdot R_c \cdot \varphi(0; \xi, \eta) \quad (4A7-6)$$

Für die Lösung im Untergebiet S_3 bekommt man ähnliche Integrale als Lösungsform. Da allerdings für die Integrationsgrenzen

$$0 \leq 2\eta \leq \sigma \leq 2\xi$$

gilt, sind die Integrale der Form

$$\int_{2\eta}^{2\xi} \delta(\sigma) \dots d\sigma \quad \text{gleich}$$

Null. Somit gelten

$$\Omega_{3;c} = 0 \quad (4A7-7)$$

$$\Omega_{3;T} = 0 \quad (4A7-8)$$

Gemäß Gl.(4A5-7,8,9) bekommt man für die Funktion φ und ihre Ableitungen in der Gl.(4A7-5 u.6)

$$\varphi(0;\xi,\eta) = \exp(R_c \eta + H \cdot R_T \xi) \cdot I_0(2\sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T \xi \cdot \eta}) \quad (4A7-9)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right|_{\sigma=0} &= -H \cdot R_T \cdot \varphi(0;\xi,\eta) + \exp(R_c \eta + H \cdot R_T \xi) \cdot \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T \frac{\eta}{\xi}} \\ &\quad \cdot I_1(2\sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T \xi \cdot \eta}) \end{aligned} \quad (4A7-10)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} \right|_{\sigma=0} &= -R_c \cdot \varphi(0;\xi,\eta) + \exp(R_c \eta + H \cdot R_T \xi) \cdot \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T \frac{\xi}{\eta}} \\ &\quad \cdot I_1(2\sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T \xi \cdot \eta}) \end{aligned} \quad (4A7-11)$$

Außerdem bekommt man gemäß Gl.(4A5-7) :

$$\frac{d\varphi}{d\sigma} = -\frac{1}{2}(R_c + H \cdot R_T) \varphi(\sigma; \xi, \eta) + \exp \left[R_c \eta + H \cdot R_T \xi - \right. \\ \left. - \frac{\sigma}{2}(R_c + H \cdot R_T) \right] \cdot \frac{\sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T}}{2} \cdot \left[\sqrt{\frac{\sigma/2 - \eta}{\sigma/2 - \xi}} + \sqrt{\frac{\sigma/2 - \xi}{\sigma/2 - \eta}} \right] \quad (4A7-12)$$

und somit

$$\left. \frac{d\varphi}{d\sigma} \right|_{\sigma=0} = -\frac{1}{2}(R_c + H \cdot R_T) \cdot \varphi(0; \xi, \eta) + \frac{1}{2} \exp(R_c \eta + H \cdot R_T \xi) \cdot \\ \cdot \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T} \cdot \left(\sqrt{\frac{\eta}{\xi}} + \sqrt{\frac{\xi}{\eta}} \right) \quad (4A7-13)$$

Setzt man die Gl.(4A7-9, 10, 11, 13) in die Gl.(4A7-5 u.6) ein, bekommt man:

$$\Omega_{2;c} = \frac{1}{2} \left(-R_c/2 + H \cdot R_T/2 - H \cdot R_T + R_c/2 + H \cdot R_T/2 \right) \cdot \\ \cdot \varphi(0; \xi, \eta) + \frac{1}{2} \exp(R_c \eta + H \cdot R_T \xi) \cdot \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T} \cdot \\ \cdot \left(\sqrt{\frac{\xi}{\eta}} - \sqrt{\frac{\eta}{\xi}} - \sqrt{\frac{\eta}{\xi}} - \sqrt{\frac{\xi}{\eta}} \right) \cdot I_1(2 \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T \xi \cdot \eta})$$

In der letzten Gleichung verschwindet der erste Term trivial. Dies kommt daher, daß ein adiabatischer Reaktor betrachtet wurde (vgl. auch Bemerkung auf S. 71). Für einen nicht adiabatischen Reaktor wäre dieser Term ungleich Null.

Somit bekommt man schließlich:

$$\Omega_{2;c} = -\frac{1}{2} \cdot \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T} \cdot \frac{\eta}{\xi} \cdot \exp(R_c \eta + H \cdot R_T \xi) \cdot I_1(2 \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T \xi \cdot \eta}) \quad (4A7-14)$$

Leicht findet man ebenfalls, daß

$$\Omega_{2;T} = \frac{1}{2} \cdot H \cdot R_c \cdot \exp(R_c \eta + H R_T \xi) \cdot I_0(2 \sqrt{H \cdot R_c \cdot R_T \xi \cdot \eta}) \quad (4A7-15)$$

2. Anwendung am Beispiel eines c-Sprunges am Reaktoreingang

Betrachtet man entlang Γ_2 ein Signal der Form

$$h(\sigma) \cdot c_0,$$

wobei $h(\sigma)$ die Einheits-Sprungfunktion und c_0 eine Konstante ist, dann erhält man ähnlich wie in der 1. Anwendung:

$$\left. \begin{aligned} c(\sigma) &= h(\sigma) \cdot c_0 \\ \frac{\partial c}{\partial \beta} &= h(\sigma) \cdot R_c \cdot c_0 \\ \frac{\partial c}{\partial \alpha} &= 2 \delta(\sigma) \cdot c_0 - h(\sigma) \cdot R_c \cdot c_0 \end{aligned} \right\} \quad (4A7-16)$$

bzw.

$$\left. \begin{aligned} T(\sigma) &= 0 \\ \frac{\partial T}{\partial \beta} &= -h(\sigma) \cdot H \cdot R_c \cdot c_0 \\ \frac{\partial T}{\partial \alpha} &= h(\sigma) \cdot R_c \cdot c_0 \end{aligned} \right\} \quad (4A7-17)$$

Ähnlich erhält man für den Integrand $W(\sigma; \xi, \eta)$ gemäß Gl. (4.3-16):

$$W; c = c_0 \cdot \left[\delta(\sigma) \cdot \varphi + h(\sigma) \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) - H \cdot R_T \cdot \varphi \right] \right] \quad (4A7-18)$$

bzw.

$$W;T = h(\sigma) \cdot c_0 \cdot H \cdot R \cdot \varphi \quad (4A7-19)$$

Offensichtlich ist für das c-Signal:

$$(\omega)_{P_2} = (\omega)_{P_1} = c_0 \quad (4A7-20)$$

und für das T-Signal

$$(\omega)_{P_2} = (\omega)_{P_1} = 0 \quad (4A7-21)$$

und somit bekommt man gemäß Gl. (4.3-17, 18, 19, 20) :

$$\Omega_{2;c} = \frac{1}{2} c_0 \cdot \left[(\varphi)_{P_2} + \int_0^{2\xi} \delta(\sigma) \cdot \varphi \cdot d\sigma + \int_0^{2\xi} h(\sigma) \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) - H \cdot R \cdot \varphi \right] \cdot d\sigma \right] \quad (4A7-22)$$

$$\begin{aligned} \Omega_{3;c} = & \frac{1}{2} c_0 \cdot \left[(\varphi)_{P_1} + (\varphi)_{P_2} + \int_{2\eta}^{2\xi} \delta(\sigma) \varphi \cdot d\sigma + \right. \\ & \left. + \int_{2\eta}^{2\xi} h(\sigma) \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) - H \cdot R \cdot \varphi \right] \cdot d\sigma \right] \end{aligned} \quad (4A7-23)$$

bzw.

$$\Omega_{2;T} = \frac{c_0 \cdot H \cdot R_c}{2} \cdot \int_0^{2\xi} h(\sigma) \cdot \varphi \cdot d\sigma \quad (4A7-24)$$

$$\Omega_{3;T} = \frac{c_0 \cdot H \cdot R_c}{2} \cdot \int_{2\eta}^{2\xi} h(\sigma) \cdot \varphi \cdot d\sigma \quad (4A7-25)$$

In der Gl. (4A7-22 u. 23) bekommt man für das 1. Integral:

$$\int_0^{2\xi} \delta(\sigma) \cdot \varphi(\sigma; \xi, \eta) \cdot d\sigma = \varphi(0; \xi, \eta) \quad (4A7-26)$$

$$\int_{2\eta}^{2\xi} \delta(\sigma) \cdot \varphi(\sigma; \xi, \eta) \cdot d\sigma = 0 \quad (4A7-27)$$

Somit bekommt man:

$$\Omega_{2;c} = \frac{1}{2} c_0 \left[(\varphi)_{P_2} + \varphi(0; \xi, \eta) + \int_0^{2\xi} h(\sigma) \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) - \right. \right.$$

$$\left. - H \cdot R_T \omega \varphi \right] \cdot d\sigma \quad (4A7-28)$$

$$\Omega_{3;c} = \frac{1}{2} c_0 \cdot \left[(\varphi)_{P_1} + (\varphi)_{P_2} + \int_{2\eta}^{2\xi} h(\sigma) \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - H \cdot R_T \omega \varphi \right] \cdot d\sigma \right] \quad (4A7-29)$$

Anhang 4A8

Berechnung der Ableitung $\partial T / \partial \tau$ entlang der α_0 -Linie

Nach der Kettenregel gilt

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial T}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial \tau} + \frac{\partial T}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \tau} \quad (4A8-1)$$

Gemäß Gl.(4.1-6 u.7) gilt:

$$\frac{\partial \xi}{\partial \tau} = \frac{\partial \eta}{\partial \tau} = 1 \quad (4A8-2)$$

und somit

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial T}{\partial \xi} + \frac{\partial T}{\partial \eta} \quad (4A8-3)$$

Die T-Signale im Untergebiet S_2 werden durch Integrale der Form

$$T(\xi, \eta) = \int_{\sigma_2(\xi, \eta)}^{\sigma_1(\xi, \eta)} w(\sigma; \xi, \eta) \cdot d\sigma \quad (4A8-4)$$

gegeben .In diesem bestimmten Integral sind $\sigma_1(\xi, \eta)$ und $\sigma_2(\xi, \eta)$ die zwei Integrationsgrenzen. Es sei nun die Lösung des unbestimmten Integrals durch:

$$Y(\sigma; \xi, \eta) = \int W(\sigma; \xi, \eta) \cdot d\sigma \quad (4A8-5)$$

gegeben . Offenbar ist dann:

$$T(\xi, \eta) = Y(\sigma_1; \xi, \eta) - Y(\sigma_2; \xi, \eta) \quad (4A8-6)$$

und offensichtlich gilt:

$$\frac{\partial Y}{\partial \sigma} = W(\sigma; \xi, \eta) \quad (4A8-7)$$

Der Integrand $W(\sigma; \xi, \eta)$ ist i.A. bekannt. Gemäß Gl.(4A8-7) gelten nun:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y(\sigma_1; \xi, \eta)}{\partial \sigma_1} &= W(\sigma_1; \xi, \eta) \\ \frac{\partial Y(\sigma_2; \xi, \eta)}{\partial \sigma_2} &= W(\sigma_2; \xi, \eta) \end{aligned} \quad (4A8-8)$$

Gemäß Gl.(4A8-6) gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \xi} &= \frac{\partial Y(\sigma_1; \xi, \eta)}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial \xi} - \frac{\partial Y(\sigma_2; \xi, \eta)}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma_2}{\partial \xi} + \\ &+ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[Y(\sigma_1; \xi, \eta) - Y(\sigma_2; \xi, \eta) \right] \end{aligned} \quad (4A8-9)$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial T}{\partial \xi} = w(\sigma_1; \xi, \eta) \frac{\partial \sigma_1}{\partial \xi} - w(\sigma_2; \xi, \eta) \frac{\partial \sigma_2}{\partial \xi} + \int_{\sigma_2}^{\sigma_1} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[w(\sigma; \xi, \eta) \right] d\sigma$$

(4A8-10)

Ähnlich findet man:

$$\frac{\partial T}{\partial \eta} = w(\sigma_1; \xi, \eta) \frac{\partial \sigma_1}{\partial \eta} - w(\sigma_2; \xi, \eta) \frac{\partial \sigma_2}{\partial \eta} + \int_{\sigma_2}^{\sigma_1} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[w(\sigma; \xi, \eta) \right] d\sigma$$

(4A8-11)

Für den betrachteten Fall ist im Untergebiet S_2 :

$$\begin{aligned} \sigma_1(\xi, \eta) &= 2\xi \\ \sigma_2(\xi, \eta) &= 0 \end{aligned}$$

(4A8-12)

und somit

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_1}{\partial \xi} &= 2 \\ \frac{\partial \sigma_1}{\partial \eta} &= \frac{\partial \sigma_2}{\partial \xi} = \frac{\partial \sigma_2}{\partial \eta} = 0 \end{aligned}$$

(4A8-13)

Somit erhält man gemäß Gl.(4A8-10,11) :

$$\left[\frac{\partial T}{\partial \xi} \right]_{s_2} = 2 \cdot W; T(2\xi; \xi, \eta) + \int_0^{2\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[W(\sigma; \xi, \eta) \right] \cdot d\sigma \quad (4A8-14)$$

$$\left[\frac{\partial T}{\partial \eta} \right]_{s_2} = \int_0^{2\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[W(\sigma; \xi, \eta) \right] \cdot d\sigma \quad (4A8-15)$$

Die Integrale in der Gl.(4A8-14 u.15) sind i.A. schwierig zu berechnen. Beim Grenzübergang $\xi = +0$ allerdings verschwinden beide Integrale und man erhält entlang der α_0 -Linie :

$$\left[\frac{\partial T}{\partial \xi} \right]_{\alpha_0} = 2 W; T(0; 0, \eta) \quad (4A8-16)$$

$$\left[\frac{\partial T}{\partial \eta} \right]_{\alpha_0} = 0$$

und somit gemäß Gl.(4A8-3):

$$\left[\frac{\partial T}{\partial \tau} \right]_{\alpha_0} = 2 \cdot W; T(0; 0, \eta) \quad (4A8-17)$$

Speziell für den Fall eines c-Sprungsignals am Reaktoreingang erhält man gemäß Gl.(4.3-29) :

$$W; T(2\xi; \xi, \eta) = \frac{c_0 \cdot H \cdot R_c}{2} \cdot \varphi(2\xi; \xi, \eta) \quad (4A8-18)$$

Beim Grenzübergang $\xi \rightarrow +0$ erhält man also:

$$W(0;0,\eta) = \frac{c_0 \cdot H \cdot R_c}{2} \cdot \exp(R_c \eta) \quad (4A8-19)$$

Da entlang der Linie $\xi = 0$

$$\eta = -(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot x \quad (4A8-20)$$

ist, folgt schließlich, daß

$$\left[\frac{\partial T}{\partial \tau} \right]_{\alpha_0} = c_0 \cdot H \cdot R_c \cdot \exp \left[-R_c (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot x \right] \quad (4A8-21)$$

ist.

Anhang 4A9

Der Fall eines T - Sprungsignals am Reaktoreingang

Betrachtet wird ein Sprungsignal $T_0 = \text{konst.}$ am Reaktoreingang. Gemäß Gl.(4.2-12,13) u. (4A5-6) erhält man:

$$\left. \begin{aligned} c(\sigma) &= 0 \\ T(\sigma) &= h(\sigma) \cdot T_0 \\ \frac{\partial T}{\partial \alpha} &= h(\sigma) \cdot H \cdot R_T \cdot T_0 \\ \frac{\partial T}{\partial \beta} &= 2 \cdot \delta(\sigma) \cdot T_0 - h(\sigma) \cdot H \cdot R_T \cdot T_0 \end{aligned} \right\} \quad (4A9-1)$$

Man kann anhand der Gl.(4.3-16) sehr leicht zeigen, daß der Integrand $W;c$ ungleich Null ist. Dies bedeutet, daß

im Untergebiet S_2 , ein c-Signal existiert, welches auf einem sekundären Effekt des primären T-Signales zurückzuführen ist. Man weiß aber außerdem, daß das primäre T-Signal mit der kleinen Geschwindigkeit $1/\lambda_2$ durch das System wandert. Somit wird die Front des primären T-Signals von der Front des sekundären c-Signals, das nun mit der großen Geschwindigkeit $1/\lambda_1$ wandert (und deshalb im Untergebiet S_2 existiert), überholt. In diesem Fall läuft also das Ergebnis (sprich sekundäres c-Signal) schneller als die Ursache (sprich primäres T-Signal).

Für den Integrand $W;T(\sigma;\xi,\eta)$ findet man nun gemäß Gl.(4.3-16) und (4A9-1) :

$$W;T = T_0 \cdot \left[-\delta(\sigma) \cdot \varphi + h(\sigma) \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) + R_c \cdot \varphi \right] \right] \quad (4A9-2)$$

Somit erhält man gemäß Gl.(4.3-17) :

$$\Omega_{2;T} = \frac{T_0}{2} \cdot \left[(\varphi)_{P_2} - \varphi(0;\xi,\eta) + \int_0^{2\xi} h(\sigma) \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) + R_c \cdot \varphi \right] \cdot d\sigma \right] \quad (4A9-3)$$

Man überzeugt sich sehr leicht, daß:

$$(\Omega_{2;T})_{\xi=0} = 0 ! \quad (4A9-4)$$

und daß $\Omega_{2;T}$ für $\xi > 0$ ungleich Null ist. Somit hat man infolge des oben erklärten sekundären c-Signals ein sekundäres T-Signal, welches vom Wert Null entlang der Linie α_0 ansteigt und genauso schnell wie das c-Signal läuft, es überholt also ebenfalls die Front des primären T-Signals.

Entlang der β_0 -Linie treffen sich nun das primäre T-Signal mit dem sekundären T-Signal. Man wird einen Sprung beobachten, der sich (vorausgesetzt daß das sekundäre T-Signal nicht groß genug ist um den Zustand des Systems bis zur Ankunft des primären T-Signals wesentlich zu variieren) aus folgender Gleichung berechnen läßt :

$$\left[\Omega_{3;T} - \Omega_{2;T} \right]_{\eta=0} = (\delta T)_{\eta=0} \quad (4A9-5)$$

Gemäß Gl.(4.3-18) erhält man:

$$\begin{aligned} \Omega_{3;T} = \frac{T_0}{2} \cdot & \left[(\varphi)_{P_1} + (\varphi)_{P_2} + \int_{2\eta}^{2\xi} h(\sigma) \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. - \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) + R_c \varphi \right) d\sigma \right] \quad (4A9-6) \end{aligned}$$

Somit erhält man für den Sprung $(\delta T)_{\eta=0}$ entlang der β_0 -Linie gemäß Gl.(4A9-5) :

$$\left[\Omega_{3;T} - \Omega_{2;T} \right]_{\eta=0} = \frac{T_0}{2} \cdot \left[(\varphi)_{P_1} + \varphi(0; \xi, \eta) \right]_{\eta=0} \quad (4A9-7)$$

Gemäß Gl.(4.3-19) und (4A7-9) ist

$$\begin{aligned} \left[(\varphi)_{P_1} \right]_{\eta=0} &= \exp(H \cdot R_T \eta) \\ \varphi(0; \xi, 0) &= \exp(H \cdot R_T \xi) \end{aligned} \quad (4A9-8)$$

Außerdem gilt entlang der Linie $\eta = 0$:

$$\xi = (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot x \quad (4A9-9)$$

Somit erhält man für den Sprung entlang der β_0 -Linie und damit für die Dämpfung des primären T-Signals :

$$(T)_{\text{primär}} = T_0 \cdot \exp \left[H R_T (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot x \right] \quad (4A9-10)$$

Anhang 6A1

Der Zusammenhang zwischen der adsorbierten Menge entlang einer Frontlinie bei reiner Sorption und bei Sorption kombiniert mit Reaktion

Betrachten wir einen Beobachter, der auf der Signalfont eines Konzentrations-Sprungsignals sitzt; er wandert demnach auf der Charakteristik α_0 . Der Beobachter stellt fest, daß Gas von der Sorte 1 mit der Geschwindigkeit $r_1^{(0)}$ an die Festphase abgeliefert wird. Der Austausch zwischen Gas- und Fest-Phase erstreckt sich entlang der gesamten Ortskoordinate x , der Beobachter stellt fest, daß der Austauschvorgang vom Zeitpunkt 0 bis zum Zeitpunkt τ_0 stattfindet. Falls $\dot{Q}^{(0)}(x)$ den Gasdurchsatz längs α_0 darstellt, beträgt die Geschwindigkeit des Austausches zwischen Gasphase und Festphase:

$$\dot{Q}^{(0)}(x) \cdot r^{(0)}(x) \quad \text{in} \quad \left[\text{mol/sec} \right]$$

Somit findet man, daß bis zur Ankunft am Reaktorausgang folgende Gasmenge adsorbiert wird:

$$\sum_m^{(0)} = \int_0^{\tau_0} \dot{Q}^{(0)}(x) \cdot r^{(0)}(x) \cdot dt \quad (6A1-1)$$

Entlang der Linie α_0 gilt außerdem:

$$dt = \tau_0 \cdot \lambda_1 \cdot dx$$

Somit findet man :

$$\sum_m^{(0)} = \tau_0 \cdot \lambda_1 \cdot \int_0^1 \dot{Q}^{(0)}(x) \cdot r^{(0)}(x) \cdot dx \quad (6A1-2)$$

Falls $\dot{q}^{(0)}(x)$ konstant bleibt, findet man:

$$\delta_m^{(0)} = \tau_0 \cdot \lambda_1 \cdot \dot{q}^{(0)} \cdot \int_0^1 r^{(0)}(x) \cdot dx = \tau_0 \cdot \lambda_1 \cdot \dot{q}^{(0)} (c_{10} - c_1) \quad (6A1-3)$$

d.h. die Dämpfung der Signalfrent ist ein direktes Maß für die adsorbierte Menge entlang der Frontlinie.

Um die insgesamt bis zum Erreichen des stationären Zustandes adsorbierte Gasmenge δ_m zu berechnen, muß man alle Gasmengen $\delta_m^{(i)}$ summieren, wobei $\delta_m^{(i)}$ die Gasmenge darstellt, welche längs der Charakteristik α_i adsorbiert wird:

$$\delta_m = \int_0^\infty \tau_0 \cdot \lambda_1 \left[\int_0^1 \dot{q}^{(i)}(x) \cdot r^{(i)}(x) \cdot dx \right] \cdot d\alpha \quad (6A1-4)$$

Falls man reine Sorption betrachtet, ist in der Regel

$$\lim_{i \rightarrow \infty} r^{(i)}(x) = 0 \quad (6A1-5)$$

und das Integral in Gl.(6A1-4) konvergiert. Falls man Sorption kombiniert mit Reaktion betrachtet, dann liefert Gl.(6A1-4) die Gasmenge, welche zwischen Gasphase und Festphase ausgetauscht wird, es gilt aber:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} r^{(i)}(x) = r_s(x) \neq 0 \quad (6A1-6)$$

und somit konvergiert das Integral in Gl.(6A1-4) nicht mehr.

Die Geschwindigkeit des Austausches zwischen Gasphase und Festphase:

$$Q_s(x) \cdot r_s(x) \quad \text{in} \quad [\text{mol/sec}]$$

ist gleich der Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit am stationären Zustand für den gesamten Reaktor ausgedrückt in $[\text{mol/sec}]$.

Selbst aber in diesem Fall stellt der Beobachter auf der Frontlinie α_0 fest, daß die gleiche Gasmenge $\bar{\sigma}_m^{(o)}$ adsorbiert wird (vgl. auch Abb.6.2-1), vorausgesetzt, daß Sorption und Reaktion nacheinander ablaufen. Die Menge $\bar{\sigma}_m^{(o)}$ ist also ebenso eine charakteristische Größe wie die Dämpfung der Signalfont. Falls man umgekehrt aufgrund der Dämpfung der Signalfont eine Menge $\bar{\sigma}_m^{(o)}$ berechnet, welche bei der reinen Sorption meßbar wäre, und bei der reinen Sorption keine meßbare Adsorption beobachtet wird, dann findet die Reaktion nicht durch die Bildung von Oberflächen-Komplexen statt. Es reagiert also die Gaskomponente direkt mit den aktiven Zentren der Oberfläche zu den Reaktionsprodukten. Man kann also anhand von Beobachtungen bei der reinen Sorption und Sorption kombiniert mit Reaktion Schlüsse über den Reaktionsmechanismus ziehen.

Falls der Sorptionsschritt sehr schnell wird, dann bekommt man im extremen Fall eine Gleichgewichts-Sorption; anstelle der α_0 -Front hat man nun die γ_0 -Front (vgl. Abschnitt 6.4). Man stellt leicht fest, daß die entlang der Frontlinie γ_0 adsorbierte Gasmenge $\bar{\sigma}_m^{(o)}$ ebenfalls charakteristisch ist. Wenn die Gleichgewichts-Sorption mit einer nachfolgenden Reaktion kombiniert wird, ist die Gasmenge $\bar{\sigma}_m^{(o)}$ ein Mindestmaß für die adsorbierte insgesamt Gasmenge $\bar{\sigma}_m$.

Anhang 9A1

Untersuchung auf Einfluß der Porendiffusion

Nach Ruthven [42] beträgt der effektive Diffusionskoeffizient für CO D_{eff} bei 0°C :

$$D_{\text{eff}} = 0.2 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Bei 250°C (typischer Wert der Reaktortemperatur) beträgt er:

$$D_{\text{eff}} = 0.2 \cdot (523/273)^{1.5} = 0.53 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Nach Hulburt [6] beträgt die Zeitkonstante τ_D für die Porendiffusion:

$$\tau_D \approx 2 D_{\text{eff}} / l^2$$

wobei l die Porenlänge darstellt, also maximal

$$l \approx d_p$$

Setzt man hier als maximale Porenlänge $l \approx d_p = 0.5 \text{ mm}$ findet man:

$$(\tau_D)_{250^{\circ}\text{C}} \approx 2 \cdot 0.53 / (0.05)^2 = 425 \text{ sec}^{-1}$$

Als typischer Wert für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde experimentell (bei Temperaturen um 250°C) maximal gefunden: (vgl. Tab.9.4-2) :

$$k \approx 1.2 \text{ sec}^{-1}$$

Offensichtlich ist

$$k / \tau_D \ll 1 .$$

Somit muß die Porendiffusion keinen signifikanten Einfluß auf die Reaktionskinetik haben.

Literaturverzeichnis

- [1] Jeffrey, A., Taniuti, T., Non linear wave Propagation with Application to Physics and Magnetohydrodynamics, Academic Press, New York, 1964
- [2] Courant, R., Friedrichs, K.O., Supersonic Flow and Shock waves, Interscience Publishers, Inc., New York, 1948
- [3] Sommerfeld, A., Partielle Differentialgleichungen der Physik, Dietrich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden, 1947
- [4] Courant, R., Hilbert, D., Methoden der mathematischen Physik, Bd.I, II, Heidelberger Taschenbücher, Springer Verlag, Berlin 1968
- [5] Kneschke, A., Differentialgleichungen und Randwertprobleme, Bd.I, II, III, B.G.Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1961
- [6] Hulburt, H.M., Kim, Y.G., Ind.Eng.Chem. 58 (1966), 20
- [7] Arbesman, R.W., Kim, Y.G., Ind.Eng.Chem.Fundam., 8 (1969), 216
- [8] Stenger, W.G., Brainard, A.J., Symp.recent advances in reaction kinetics and catalysis, Part I, 34b, AIChE 64th Annual Meeting, San Fransisco, California, Nov. 28-Dec.2, 1971
- [9] Sinai, J., Foss, A.S., AIChE Journ. 16 (1970), 658
- [10] Kobayashi, H., Kobayashi, M., Privatmitteilung 1974
- [11] Kobayashi, M., Kobayashi, H., J.Chem.Eng.Japan, 6 (1973), 438
- [12] Chen, C., Friedly, J.C., Ind.Eng.Chem.Fundam., 13

(1974), 121

- [13] De Vault, D., J.Am.Chem.Soc., 65 (1943), 532
- [14] Rhee, H., Amundson, N.R., Ind.Eng.Chem.Fundam., 13 (1974) 1
- [15] Rhee, H., Amundson, N.R., Chem.Eng.Journ., 1 (1970), 241
- [16] Rhee, H., Bodin, B.F., Amundson, N.R., Chem.Eng.Sci., 26 (1971), 1571
- [17] Rhee, H., Amundson, N.R., Chem.Eng.Sci., 27 (1972), 199
- [18] Rhee, H., Lewis, R.P., Amundson, N.R., Ind. Eng.Chem. Fundam., 13 (1974) 317
- [19] Unni, P.M., Hudgins, R.R., Silveston, P.L., Canad.Journ. Chem.Eng., 51 (1973), 623
- [20] Hwang, S.T., Parravano, G., Journ.Elektrochem.Soc., 114 (1967), 478-488
- [21] Lehr, C.G., Yurchak, S., Kabel, R.L., AIChE Journ., 14 (1968), 627
- [22] Denis, G.H., Kabel, R.L., Chem.Eng.Sci., 25 (1970), 1057
- [23] Acrivos, A., Ind.Eng.Chem., 48 (1956), 703
- [24] Crider, J.E., Foss, A.S., AIChE Journ., 14 (1968), 77
- [25] Zurmühl, R., Matrizen und ihre technische Anwendungen, 4.Aufl., Springer Verlag, Berlin 1964
- [26] Doetsch, G., Anleitung zum praktischen Gebrauch der Laplace-Transformation und der Z-Transformation, R. Oldenbourg Verlag, München 1967
- [27] Fiolitakis, E., Rechenprogramm zur Berechnung der Übertragungs-Matrix eines pseudohomogenen Pfropfenströmungs-Festbettreaktors, Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1974

- [28] Friedly, J.C., Dynamic behavior of Processes, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1972
- [29] Fiolitakis, E., Ortskurven und Bode-Diagramme zur Übertragungs-Matrix eines pseudohomogenen Pfropfenströmungs-Festbettreaktors, Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1974
- [30] Gilles, E.D., Systeme mit verteilten Parametern, R.Oldenbourg Verlag, München, 1973
- [31] Watson, G.N., A treatise on the theory of Bessel functions, Cambridge University Press, 1966
- [32] Baule, B., Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs, Bd.VII, Differentialgeometrie, Hirzel Verlag Leipzig 1965
- [33] Schatz, K., Dissertation, Erlangen 1970
- [34] Girdler Katalysator Daten, Girdler-Südchemie Katalysator GmbH, München
- [35] Kobayashi, M., Kobayashi, H., Journ.Catal., 27 (1972), 100-119
- [36] Kobayashi, M., Matsumoto, H., Kobayashi, H., Journ.Catal., 21 (1971), 48-55
- [37] Fiolitakis, E., Rechenprogramme zur Auswertung der Meßergebnisse bei der CO-Konvertierung, Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1975
- [38] Marquardt, D.W., least squares Estimation of non linear parameters, Share Program Library SDA Number 3094
- [39] Subroutine Merson, Programmbibliothek im Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1974
- [40] Catalyst Handbook, von Autoren Kollektiv, Wolfe scienti-

fic Books, London 1970, p.110

- [41] Campbell, J.S., Ind.Eng.Chem.Process Des.Develop., 9 (1970), 588-594
- [42] Ruthven, D.M., Chem.Eng.Sci., 23 (1968), 759-64
- [43] Baule, B., Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs, Bd.VI, Partielle Differentialgleichungen, Hirzel Verlag, Leipzig 1965

Symbolverzeichnis

- A Matrix der Hydrodynamik (vgl. Gl. (2.4-14))
- $A_1, A_2, \dots$ Gasphasenkomponente
- (A.M.) Amplituden-Modulation
- $A_{CC}, A_{TC}, A_{CT},$ Amplituden-Modulation der Übertragungs-
Funktionen $g_{CC}, g_{TC}, g_{CT}, g_{TT}, (\Delta r)_C, (\Delta r)_T$
- A_{TT}, A_{RC}, A_{RT}
- B Matrix der Reaktionskinetik beim linearisierten Reaktionsmodell (vgl. Gl. (2.4-15))
- b Vektor definiert nach Gl. (4-1)
- c Vektor der Konzentrationen der Gasphasenkomponenten , mol/lit
- c Konzentration der Schlüsselkomponente im pseudo-homogenen Reaktionsmodell
- c_1 Gasphasenkonzentration von CO , in mol/lit
- c_2 " " H_2O , " "
- c_3 " " H_2 , " "
- c_4 " " CO_2 , " "
- c_i im allgemeinen Konzentration der Gasphasenkomponenten i , $i=1,2,3,\dots,N$
- c_f spezifische Wärme der fluiden Phase , in $\text{cal.gr}^{-1}.\text{grd}^{-1}$
- c_s " " " festen " , " "
- D Matrix bei der Laplace-Transformation, definiert nach Gl. (3.1-3 u.4)
- D_1, D_2 Matrizen definiert nach Gl. (3.2-10)
- E_A Aktivierungs-Energie , in cal/mol
- G Übertragungs-Matrix definiert nach Gl. (3.2-4)
- $g_{CC}, g_{TC}, g_{CT}, g_{TT}$ Übertragungsfunktionen (vgl. Gl. (3.2-5))
- $h(y)$ Einheits-Sprungfunktion von Heaviside

H	$= (\Delta H) / \rho_f c_f$
H_j	$= (\Delta H_j) / \rho_f c_f$
$\underline{I}$	Einheits-Matrix
Im	Imaginär Teil
j	$= \sqrt{-1}$
$k, k_1, k_2, \dots$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der pseudo-
$k_{+1}, k_{+2}, \dots$	homogenen Reaktion bzw. der einzelnen Teilschritten
$k_{-1}, k_{-2}, \dots$	
$K_1, K_2, K_3, \dots$	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante der einzelnen Teilschritten
k_0	Stoßfaktor , in sec^{-1}
K_p	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante der CO-Konvertierung
$l, l_1, l_2, \dots$	aktive Zentren auf der Katalysatoroberfläche
$L(\omega)$	Partielle Differentialoperator , Gl.(4.2-16)
$M(\varphi)$	" " , " (4.3-1) , adjungiert zu $L(\omega)$
m_1, m_2	Eigenwerte der Matrix $\underline{D}$
n	Exponent im Reaktionsgeschwindigkeits-Ausdruck , Gl.(9.4-4)
$\underline{n}$	Vektor der Konzentration der Festphasenkomponenten
$n_1, n_2, n_{11},$ $n_{12}, n_{21}, \dots$	Komponenten des Vektors $\underline{n}$
$N, N_1, N_2, \dots$	Maximale Konzentration der Festphasenkomponenten
Ox	Oxidationszustand eines aktiven Zentrums im Redox-Mechanismus
p	definiert nach Gl.(3.22-6)
P	Gesamtdruck , ata
$\dot{Q}$	Gasdurchsatz , in Blit/h

$\dot{Q}_i$	Gasdurchsatz der Gasphasenkomponente i , in Blit/h
$\dot{Q}_T$	" des Trägergases , " "
$\underline{r}$	Vektor der Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilschritten , in mol/lit.sec
r	Reaktionsgeschwindigkeit im pseudohomogenen Reaktionsmodell , in mol/lit.sec
r_c, r_T	$\partial r / \partial c$ bzw. $\partial r / \partial T$ berechnet am stationären Ausgangszustand
R	Gaskonstante , $= 1.987 \text{ cal/mol.grd} = 0.082 \text{ lit.ata/mol.grd}$
$R(c, T; c_s, T_s)$	Reaktionsterm definiert nach Gl.(4.4-4)
R_c, R_T	Parameter definiert nach Gl.(4.2-7a, 7b)
Re	Reynolds'sche Zahl
Re	Real-Teil
s	Laplace Variable
s	Bogenlänge entlang der Randkurven
$\underline{S}_1, \underline{S}_2$	Stöchiometrie-Matrizen für die Gasphasen u. Festphasenkomponenten (vgl. 2.1)
t	Zeitkoordinate , sec
T	Absolute Temperatur , $^{\circ}K$
u	Durchströmungsgeschwindigkeit , cm/sec
$\underline{v}$	Vektor der Abweichungen vom stationären Zustand
$\underline{w}$	Laplace-Transformation von $\underline{v}$
x	Ortskoordinate, dimensionslos
$X_i, i=1..4$	Molenbrüche der Reaktanden CO, H_2O, H_2, CO_2
z	Ortskoordinate , cm
Z	Reaktorlänge , cm

Griechische Buchstaben

α, β	Charakteristiken (vgl. Kap. 4)
α_0	Gasfront
γ	Charakteristik bei der Gleichgewichts-Sorption
γ_0	Schockfront
$\delta(\sigma)$	Einheitsimpuls
$(-\Delta H_j)$	Wärmetönung des Teilschritts j , cal/mol
$(-\Delta H)$	" der pseudohomogenen Reaktion , cal/mol
$(\Delta r)_c, (\Delta r)_T$	Übertragungsfunktionen des linearisierten Reaktionstermes
ε	Schüttungsporosität
ε_p	Partikel innere Porosität
λ_1, λ_2	Eigenwerte der Matrix $\underline{A}$
μ	Modifizierte Verweilzeit , sec , Gl.(2.2-7c)
ρ_f	Dichte der fluiden Phase , gr/cm ³
ρ_s	" " festen " , "
σ_c, σ_T	Dimensionslose Parameter definiert nach Gl.(2.2-7b)
τ_0	Mittlere Verweilzeit , sec
τ	Zeitkoordinate , dimensionslos
$\varphi_{cc}, \varphi_{Tc}, \dots$	Phasenverschiebung von $g_{cc}, g_{Tc}, \dots$
ω	Kreisfrequenz

Herrn Prof.Dr. Hanns Hofmann danke ich für das sehr interessante Thema und die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Dr.Ing. Ulrich Hoffmann danke ich besonders für seine Betreuung und Unterstützung sowie für die zahlreiche Denkanstöße und Korrekturen bei der Durchführung der Arbeit.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst , Bonn , danke ich für die großzügig geleistete finanzielle Unterstützung.

Den Mitarbeiter des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für ihre Unterstützung bei der Durchführung von Rechen- und Plott-Arbeiten .

Schließlich gilt mein Dank für die Mitarbeiter des Instituts für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg, insbesondere der mechanischen und Elektronik-Werkstatt , für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Experimente. Besonders bedanke ich mich bei der Frau I.Deschermeyer , die ein Teil der Messungen durchgeführt hat.

LEBENS LAUF

- 11.10.46 Geboren in Tyliossos auf Kreta, Griechenland
Vater: Georgios Fiolitakis, Landwirt
Mutter: Maria Fiolitaki geb. Astyrakaki
- 1952 - 58 Volksschule in Tyliossos/Kreta
- 1958 - 64 Gymnasium in Heraklion/Kreta
- 9.7.64 Reifenprüfung
- 1964 - 69 Chemie-Studium an der Universität Saloniki,
Griechenland
- 7.6.69 Diplom-Hauptprüfung für Chemiker
- 7/69 - 7/70 Militärdienst in der griechischen Armee
- 1.10.70 Stipendium des Deutschen Akademischen
Austauschdienstes (DAAD). Wissenschaft-
licher Mitarbeiter am Institut für Techni-
sche Chemie I der Universität Erlangen-
Nürnberg
- 10/70 - 12/71 Chemie-Ingenieur-Studium an der Universi-
tät Erlangen-Nürnberg
- 8.12.71 Diplom-Hauptprüfung
(Hauptfach: Technische Chemie)
Zulassung zur Promotion
- seit 1.7.74 Wissenschaftlicher Angestellte am Institut
für Technische Chemie I der Universität
Erlangen-Nürnberg

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990